



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Carina dos Santos Fernandes

**Análise do comportamento da poliamida 11 reciclada utilizada como
revestimento automotivo**

Nova Friburgo

2019

Carina dos Santos Fernandes

**Análise do comportamento da poliamida 11 reciclada utilizada como revestimento
automotivo**



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais Não-Metálicos. Linha de pesquisa: Polímeros, Aplicações.

Orientadores: Profa. Dra. Mônica Calixto de Andrade
Profa. Dra. Ana Cristina Fontes Moreira

Nova Friburgo

2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

F363 Fernandes, Carina dos Santos.
 Análise do comportamento da poliamida 11 reciclada utilizada
 como revestimento automotivo / Carina dos Santos Fernandes. - 2019.
 106 f. : il.

 Orientadores: Mônica Calixto de Andrade e Ana Cristina Fontes
 Moreira.

 Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de
 Janeiro, Instituto Politécnico.

 1. Revestimentos protetores - Teses. 2. Reaproveitamento
 (Sobras, refugos, etc.) - Teses. 3. Tribologia - Teses. 4. Desgaste
 mecânico - Teses. 5. Poliamidas – Reaproveitamento - Teses. 6.
 Revestimento de plástico - Teses. I. Andrade, Mônica Calixto de. II.
 Moreira, Ana Cristina Fontes. III. Universidade do Estado do Rio de
 Janeiro. Instituto Politécnico. IV. Título.

 CDU 62-761

Bibliotecária: Sandra Mueller CRB7/3633

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Carina dos Santos Fernandes

**Análise do comportamento da poliamida 11 reciclada utilizada como revestimento
automotivo**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais Não-Metálicos. Linha de pesquisa: Polímeros, Aplicações.

Aprovada em 07 de Fevereiro de 2019.

Banca examinadora:

Profa. Dra. Mônica Calixto de Andrade (Orientadora)
Instituto Politécnico - UERJ

Profa. Dra. Ana Cristina Fontes Moreira (Co-orientadora)
Instituto Politécnico – UERJ

Prof. Dr. Alex da Silva Sirqueira
Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste

Prof. Dr. Helson Moreira da Costa
Instituto Politécnico - UERJ

Nova Friburgo

2019

DEDICATÓRIA

À minha família e ao meu companheiro Victor pelo apoio,
pelo aprendizado e pelo exemplo de amor e dedicação.

AGRADECIMENTOS

À Mônica Calixto de Andrade - minha orientadora, por ter aceitado fazer parte desta jornada.

À Ana Cristina Fontes Moreira – minha co-orientadora e parceira, pela dedicação em cada etapa do trabalho.

Ao Peterson Heringer Santos, ao Marcos Elias Passos e ao Victor Guilherme Amaral Springer – pelo apoio com os equipamentos na *Nova Friburgo Comércio e Indústria Ltda.*

À empresa *Nova Friburgo Comércio e Indústria Ltda.* – por ceder seu espaço, equipamentos e material para os testes.

À empresa *Union Plásticos e Metais Ltda.* – por ceder seu espaço e equipamento.

À Professora Cristina Andrade do *Instituto de Macromoléculas – IMA, da Faculdade Federal do Estado do Rio de Janeiro - UFRJ* e seu técnico Júlio César Jandorno Júnior – por ceder o equipamento para moagem do material.

Ao Professor Ivan Napoleão Bastos e ao seu assistente Fabiano - por ceder o equipamento para microscopia e rugosidade das amostras.

Ao Professor Alex da Silva Sirqueira da Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste – UEZO – por ceder o equipamento para a obtenção da dureza das amostras.

À Kelly Cristine da Silveira – pela ajuda com a espectroscopia.

À FAPERJ pelo apoio financeiro através da bolsa auxílio, número de processo: E26/203.150/2016.

O que sabemos é uma gota de água; o que ignoramos é um oceano.

Isaac Newton

RESUMO

FERNANDES, Carina dos Santos. Análise do comportamento da poliamida 11 reciclada utilizada como revestimento automotivo. 2019. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.

A poliamida 11 é um polímero largamente utilizado para recobrimento de interfaces de deslizamento visando à proteção contra o desgaste sofrido pelo atrito, uma vez que apresenta uma boa combinação de propriedades químicas, térmicas e mecânicas. A indústria automotiva utiliza peças recobertas com poliamida fundida, na forma de um revestimento contínuo. Este trabalho avalia a viabilidade da reciclagem primária dos resíduos da usinagem da poliamida 11 utilizada como revestimento, na forma de misturas com o polímero virgem, nas proporções de 100/0, 85/15 e 75/25 de PA11 virgem e reciclada, respectivamente. Os métodos de caracterização das amostras virgem e reciclada, e suas combinações são baseados em análises térmicas (termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura), em análises de dureza, rugosidade e aderência, além de análises de desgaste por tribologia. A cinética de cristalização, isotérmica e não isotérmica, da poliamida 11 virgem e reciclada indicou que a taxa de cristalização do material reciclado é maior do que o material virgem. As temperaturas de fusão e degradação foram mantidas para ambos os materiais. A uniformidade e a aderência do revestimento foram satisfatórias, mantendo-se de acordo com os parâmetros exigidos para a aplicação automotiva. A técnica de análise da região de absorção no infravermelho (FTIR) mostrou que não houve danos na ligação do polímero. A análise tribológica mostrou um comportamento diferente para as duas rugosidades de contracorpo empregado. A incorporação do reciclado diminuiu o desgaste e manteve o coeficiente de atrito. A reciclagem primária do resíduo de poliamida 11 é viável e sua utilização reduz o custo com a matéria-prima e os danos causados pelo descarte inadequado deste resíduo.

Palavras-chave: Poliamida 11. Cristalinidade. Reciclagem. Cinética. Tribologia. Desgaste.

ABSTRACT

FERNANDES, Carina dos Santos. Analysis of behavior of recycled polyamide 11 used as automotive coating. 2019. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.

Polyamide 11 is a polymer widely used for coating slip interfaces to protect against friction wear, since it has a good combination of chemical, thermal and mechanical properties. The automotive industry uses parts coated with melted polyamide in the form of a continuous coating. This work evaluates the viability of the primary recycling of waste from the machining of polyamide 11 used as a coating, in the form of mixtures with the virgin polymer, in the proportions of 100/0, 85/15 and 75/25 virgin and recycled PA11, respectively. The methods of characterization of virgin and recycled samples and their combinations are based on thermal analyzes (thermogravimetric and differential scanning calorimetry), hardness, roughness and adhesion analysis, as well as tribological wear analyzes. The isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of the virgin and recycled polyamide 11 indicated that the crystallization rate of the recycled material is higher than the virgin material. Melting and degradation temperatures were maintained for both materials. The uniformity and adhesion of the coating were satisfactory, keeping in line with the parameters required for the automotive application. The technique of analysis of the infrared absorption region (FTIR) showed that there was no damage to the polymer binding. The tribological analysis showed a different behavior for the two antagonist body roughness's employed. The incorporation of recycled material decreased wear and maintained the coefficient of friction. The primary recycling of the polyamide residue 11 is feasible and its use reduces the cost with the raw material and the damages caused by the inadequate disposal of this residue.

Keywords: Polyamide 11. Crystallinity. Recycling. Kinetics. Tribology. Wear

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura geral de uma Poliamida.....	19
Figura 2 - Esquema genérico de revestimentos com pó poliméricos utilizando tanque de leito fluidizado.....	22
Figura 3 - Comparação de resistência à erosão em diferentes revestimentos através de teste de impacto.....	23
Figura 4 - Tipos de reciclagem.....	24
Figura 5 - Representação esquemática da área real de contato entre dois corpos sólidos.....	26
Figura 6 – Representação esquemática dos principais mecanismos de desgaste segundo Zum Gahr.....	27
Figura 7 - Fatores que influenciam o comportamento tribológico das poliamidas.....	29
Figura 8 - Efeito da rugosidade, dureza, velocidade e distância percorrida no volume desgastado, no sistema PA6/PEAUAPM.....	29
Figura 9 - Correlação entre a taxa de desgaste específica (K_0) e várias propriedades mecânicas de PA selecionadas.....	31
Figura 10 - Eixo estriado revestido com PA11 e as fitas geradas no processo de usinagem das estrias após o revestimento.....	37
Figura 11 - Peneira de cozinha utilizada para pré-selecionar o pó da PA11 reciclada.....	39
Figura 12 – Equipamentos utilizados para o revestimento das chapas com poliamida.....	41
Figura 13 - Fluxograma do processo de revestimento das chapas com poliamida.....	42
Figura 14 - Equipamento para simulação de desgaste desenvolvido pela empresa <i>NFP Automotive</i>	44
Figura 15 - Contracorpo metálico utilizado no teste de simulação de desgaste.....	45
Figura 16 - Pino de aço posicionado sobre a placa de poliamida do equipamento de simulação de desgaste desenvolvido pela empresa <i>NFP Automotive</i>	45
Figura 17 - Suporte para peso do equipamento de simulação de desgaste desenvolvido pela empresa <i>NFP Automotive</i>	46

Figura 18 – Aparência da poliamida reciclada após o processo de moagem no moinho de bolas	49
Figura 19 – Aparência da granulometria da PA11 reciclada	50
Figura 20 - Curvas para análise de degradação TG e DTG	52
Figura 21 – Curvas de fusão cristalina no processo isotérmico	54
Figura 22 – Gráfico $\log[-\ln(1-X(t))]$ versus $\log t$ no processo isotérmico.....	56
Figura 23 - Curva de Cristalinidade relativa $X(t)$ % versus tempo t no processo isotérmico ..	58
Figura 24 – Teste de verificação para o uso da equação de Avrami para descrever o processo de cristalização isotérmico no estágio primário da PA11	62
Figura 25 – Curvas de fusão cristalina no processo não isotérmico.....	64
Figura 26 - Gráfico $\log[-\ln(1-X(t))]$ versus $\log t$ no processo não isotérmico.....	67
Figura 27 - Curva de Cristalinidade relativa $X(t)$ % versus tempo t no processo não isotérmico	69
Figura 28 - Curva de Cristalinidade relativa $X(t)$ % versus temperatura T no processo não isotérmico	70
Figura 29 - Gráfico de $\log[-\ln(1-C(T))]$ versus $\log\Phi$ no processo não isotérmico segundo Ozawa.....	72
Figura 30 - Gráfico de $\log \Phi$ versus $\log t$ no processo não isotérmico segundo Mo	74
Figura 31 - Perfil de rugosidade da amostra 100-0 #4.....	77
Figura 32 - Chapas metálicas revestidas com poliamida nas concentrações de 100/0, 85/15 e 75/25.....	77
Figura 33 - Teste de revestimento conforme indicação do fornecedor.....	79
Figura 34 - Espectro de infravermelho médio das amostras de revestimento com concentrações de 100/0, 85/15 e 75/25 de PA11 virgem e reciclada respectivamente	80
Figura 35 - Espectro de infravermelho próximo das amostras de revestimento com concentrações de 100/0, 85/15 e 75/25 de PA11 virgem e reciclada respectivamente	81
Figura 36 - Corte parcial de um modelo genérico de eixo cardã.....	82

Figura 37 - Força de atrito F_a registrada ao longo do teste de desgaste para as amostras testadas com o contracorpo de baixa rugosidade.....	83
Figura 38 - Força de atrito F_a registrada ao longo do teste de desgaste para as amostras testadas com o contracorpo de alta rugosidade	84
Figura 39 - Valores de Coeficiente de Atrito μ das amostras testadas com o contracorpo de baixa rugosidade	85
Figura 40 - Valores de Coeficiente de Atrito μ das amostras testadas com o contracorpo de alta rugosidade.....	85
Figura 41 - Valores de Coeficiente de Desgaste W apresentados nos teste com contracorpo com baixa rugosidade.....	88
Figura 42 - Valores de Coeficiente de Desgaste W apresentados nos teste com contracorpo com alta rugosidade	89
Figura 43 - Microscopia da amostra com concentração 100/0 #4.....	91
Figura 44 - Microscopia da amostra com concentração 100/0 #5.....	92
Figura 45 - Microscopia da amostra com concentração 75/25 #4.....	92
Figura 46 - Microscopia da amostra com concentração 75/25 #5.....	93
Figura 47 - Microscopia da amostra com concentração 85/15 #3.....	93
Figura 48 - Microscopia da amostra com concentração 85/15 #4.....	94
Figura 49 - Microscopia da amostra com concentração 75/25 #2.....	94
Figura 50 - Curva DSC das poliamidas virgem e reciclada.....	103
Figura 51 – Gráfico da T_m versus T_c para a identificação do ponto de fusão de equilíbrio T_m^0 segundo Hoffman-Weeks.....	104
Figura 52 - Gráfico de Energia de Ativação ΔE no processo isotérmico.....	105
Figura 53 - Gráfico de Energia de Ativação ΔE no processo não isotérmico	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela de Propriedades da Poliamida 11.....	36
Tabela 2 – Carga utilizada no Moinho de Bolas	38
Tabela 3 - Resultado da calorimetria diferencial de varredura (DSC) das amostras de PA11 virgem e reciclada	53
Tabela 4 – Temperaturas de Fusão T_m e Entalpia de Fusão Cristalina, ΔH_c no processo isotérmico	55
Tabela 5 - Parâmetros de Avrami das poliamidas virgem e reciclada obtidos no processo isotérmico	57
Tabela 6 - Temperaturas de Fusão T_m e Entalpia de Fusão Cristalina, ΔH_c no processo não isotérmico	65
Tabela 7 - Parâmetros de Avrami das poliamidas virgem e reciclada obtidos no processo não isotérmico	68
Tabela 8 – Entalpia de Fusão ΔH_f das poliamidas virgem e reciclada obtidas no processo não isotérmico	71
Tabela 9 - Parâmetros de Mo das poliamidas virgem e reciclada obtidos no processo não isotérmico	75
Tabela 10 - Valores de rugosidade média Ra para as amostras ensaiadas.....	78
Tabela 11 - Valores de dureza para as amostras ensaiadas.....	78
Tabela 12 – Espectro de Infravermelho médio das amostras de PA11 virgem e reciclada	80
Tabela 13 - Valores de rugosidade do contracorpo metálico	87
Tabela 14 - Valores obtidos no teste de desgaste com contracorpo com baixa rugosidade	87
Tabela 15 - Valores de rugosidade do contracorpo metálico	88
Tabela 16 - Valores de obtidos no teste de desgaste com contracorpo com alta rugosidade...	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a	Combinação do Expoente de Avrami e de Ozawa
ATR	Refletância Total Atenuada
$C(T)$	Cristalinidade Relativa segundo Ozawa
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTG	Derivada da Análise Termogravimétrica
F_a	Força de Atrito
F_N	Carregamento em Movimento Relativo
$F(T)$	Taxa de Resfriamento a um certo $X(t)$
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
G	Taxa de Crescimento Esferulítico
G_0	Fator Pré-Exponencial da Taxa de Crescimento Esferulítico
IMA	Instituto de Macromoléculas
IPRJ	Instituto Politécnico
K	Constante Cinética de Avrami
$K(T)$	Constante do Grau de Cristalização Cinética
k	Constante de Boltzmann
L	Distância Percorrida
LabCor	Laboratório de Corrosão
LaSQPol	Laboratório de Sustentabilidade e Química de Polímeros
m	Expoente de Ozawa
n	Expoente de Avrami
PA	Poliamida
PA6	Poliamida 6
PA11	Poliamida 11
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PEUAPM	Polietileno de Ultra Alta Massa Molar
R	Constante Universal dos Gases
R_a	Rugosidade Média
SAE	Society of Automotive Engineers - EUA
STA	Simultaneous Thermal Analyzer (Análise térmica simultânea)
t	Tempo

$t_{1/2}$	Tempo de Meia Vida
T_c	Temperatura de cristalização
T_{deg}	Temperatura de degradação
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de Fusão
T_m^0	Temperatura de Fusão de Equilíbrio
$t_{máx}$	Tempo para a Máxima Cristalização
TG	Análise Termogravimétrica
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UEZO	Fundação Centro Universitário da Zona Oeste
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
W	Coefficiente de Desgaste
$X(t)$	Grau de Cristalização segundo Avrami
$X(t_{máx})$	Grau de Cristalização no Tempo para a Máxima Cristalização
β	Fator de Espessura da Lamela
ΔE	Energia de Ativação de Cristalização
ΔE^*	Energia Livre de Ativação
ΔF^*	Energia Livre de Formação
ΔH_c	Entalpia de Fusão Cristalina
ΔH_f	Entalpia de Fusão
ΔH_t	Entalpia de Fusão no Instante t
ΔH_∞	Entalpia de Fusão Máxima no Processo de Cristalização
Δm	Varição de Massa
ΔV	Volume Desgastado
Φ	Taxa de Resfriamento
ρ	Densidade
μ	Coefficiente de Atrito
χ	Parâmetro de relação Calor de Fusão e Energia Livre Interfacial

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	17
1	REVISÃO DA LITERATURA	19
1.1	Poliamidas	19
1.1.1	<u>Poliamida 11</u>	21
1.2	Revestimento polimérico	21
1.3	Reciclagem de polímeros	23
1.4	Tribologia e desgaste	25
1.5	Cristalização de polímeros	32
2	OBJETIVO	35
3	MATERIAIS E MÉTODO	36
3.1	Materiais utilizados	36
3.2	Processo de reciclagem e moagem	37
3.3	Metodologia da análise térmica	39
3.4	Preparação e caracterização do revestimento	40
3.5	Análise por espectroscopia de infravermelho	43
3.6	Teste de desgaste	44
4	RESULTADO E DISCUSSÃO	48
4.1	Processo de reciclagem e moagem da PA11	48
4.2	Análise térmica	51
4.2.1	<u>Temperatura de Degradação, Fusão e Cristalização da PA11</u>	51
4.2.2	<u>Estudo da cinética de cristalização isotérmica</u>	53
4.2.3	<u>Temperatura de Fusão de Equilíbrio</u>	60
4.2.4	<u>Energia de Ativação no processo isotérmico</u>	62
4.2.5	<u>Estudo da cinética de cristalização não isotérmica</u>	63
4.2.6	<u>Equação de Avrami modificada por Jeziomy</u>	65
4.2.7	<u>Análise de Ozawa do processo de cinética de cristalização não isotérmica</u>	71
4.2.8	<u>Combinação da equação de Avrami e da equação de Ozawa segundo Mo</u>	73
4.2.9	<u>Energia de Ativação no processo não isotérmico</u>	75
4.3	Preparação e caracterização das amostras	76
4.4	Análise dos espectros de infravermelho	79
4.5	Coefficiente de atrito e taxa de desgaste	82

4.5.1	<u>Análise microscópica das amostras ensaiadas quanto ao desgaste</u>	90
	CONCLUSÃO	96
	REFERÊNCIAS	97
	APÊNDICE A – Gráficos das Corridas de DSC das poliamidas virgens e reciclados para obtenção das Temperaturas de Fusão T_m e de Cristalização T_c	103
	APÊNDICE B – Gráficos da Temperatura de Fusão de Equilíbrio T_m^0 das poliamidas virgem e reciclada.	104
	APÊNDICE C - Gráficos de Energia de Ativação ΔE das poliamidas virgem e reciclada no processo isotérmico.	1045
	APÊNDICE D - Gráficos de Energia de Ativação ΔE das poliamidas virgem e reciclada no processo não isotérmico.....	106

INTRODUÇÃO

Os polímeros conhecidos como plásticos de engenharia representam uma linha de materiais com características bem singulares. Esses materiais poliméricos estão substituindo gradativamente os materiais convencionais em diversas aplicações na indústria, pois se tratam de materiais com elevado desempenho mecânico, boa processabilidade, baixo custo (quando comparado aos materiais convencionais) e com grande potencial para reciclagem. As poliamidas (PA), também conhecidas comercialmente como *Nylon*[®], são polímeros termoplásticos utilizados na indústria de plásticos de engenharia, conhecidas pelas suas excelentes propriedades mecânicas principalmente no que diz respeito ao atrito (BAKER *et al.*, 1999; HARADA e WIEBECK, 2005).

Um grande número de diferentes poliamidas podem ser obtidas a partir de diaminas, ácidos dibásicos e lactamas. A poliamida 11 (PA11), obtida comercialmente a partir do ácido aminoundecanóico, combina elevada resistência à tração e à fluência com um baixo módulo de elasticidade e alta flexibilidade (BALARIM, 2015). Além disso, devido à alta proporção de átomos de carbono em relação aos grupos amida, a PA11 apresenta boa resistência à abrasão e baixo coeficiente de atrito (SIMIELLI e SANTOS, 2010).

A indústria automotiva é uma grande consumidora de polímeros de engenharia (BENADUCCI, 2014). Esses polímeros são utilizados visando melhores resultados na flexibilidade de design, com manutenção das propriedades mecânicas, térmicas e óticas, além de significativa redução no peso final dos veículos devido a sua baixa densidade.

Uma questão importante atualmente no desenvolvimento dos projetos automotivos é o conforto do motorista. Segundo Springer (2015), as interfaces deslizantes na direção de um veículo atuam sob carregamento axial oscilatório e sob solicitação de torque. Para a redução de ruídos e falhas causadas por atrito, esses componentes de deslizamento são compostos geralmente por interfaces metal-polímero. A técnica de recobrimentos de metais com polímeros é um dos ramos estudado na engenharia de superfícies. A utilização da técnica de revestimento em leito fluidizado (*Fluid Bed*) permite aplicar revestimentos espessos e uniformes. É um processo no qual um objeto é aquecido e imerso em um leito fluidizado contendo o polímero na forma de pó. Em contato com o objeto quente, o polímero se funde e forma uma fina camada de revestimento na superfície do objeto (LEONG *et al.*, 1999). Esta é a técnica utilizada pela empresa *Nova Friburgo Comércio e Indústria Ltda. (NFP Automotive)* para revestir seus sistemas de deslizamento axial.

Após o revestimento com poliamida 11, as peças passam por uma usinagem que gera resíduos em forma de fitas muito finas que são descartadas. A densidade aparente deste material é muito baixa, portanto apresenta baixo peso e elevado volume. A quantidade de resíduo sólido gerada é grande e tem como destino final o aterro sanitário da cidade causando um enorme impacto ambiental. A reciclagem mecânica, ou seja, um processo de transformação deste material para sua utilização como um novo produto possibilitaria o reaproveitamento desse resíduo.

O estudo da cinética de cristalização de um polímero é largamente utilizado para conhecimento e controle das operações de processamento do material e, no caso do revestimento é muito importante, pois o comportamento de um polímero com solicitações de atrito pode ser influenciado pela estrutura cristalina formada no processo. Um polímero é definido como um material semicristalino que apresenta regiões cristalinas que se encontram dispersas no material amorfo (BAKER *et al.*, 1999; CALLISTER, 2010). A sua cristalização geralmente prossegue em condições isotérmicas e não isotérmicas (MANDELKERN, 2004). O grau de cristalinidade desenvolvido determina propriedades importantes no produto final (LARANJEIRA, 2011). A análise tribológica envolve o estudo da interação entre conceitos físico-químicos visando elucidar e mapear os comportamentos químicos e mecânico de interfaces deslizantes de uma barra de direção (ROSA, 2017).

O presente trabalho busca reciclar o resíduo da usinagem dos revestimentos de PA11 utilizado nas barras de direções da empresa *NFP Automotive* e a sua utilização como mistura no polímero virgem sem prejuízos das suas propriedades mecânicas. Para tanto, foi utilizada uma técnica desenvolvida pelo Laboratório de Sustentabilidade e Química de Polímeros (LaSQPol) do Instituto Politécnico (IPRJ) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) para a reciclagem de tecidos oriundos das confecções de moda íntima da cidade de Nova Friburgo e, foram realizados testes de desgaste simulando o ambiente de solicitação das barras de direção, com equipamento desenvolvido pela *NFP Automotive*.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma. O primeiro capítulo apresenta uma revisão da literatura sobre os conceitos fundamentais da cinética de cristalização de um polímero e do seu comportamento tribológico, além de uma sucinta descrição da técnica de revestimento de superfície que utiliza pó poliméricos e de conceitos sobre a reciclagem da poliamida. No capítulo dois são apresentadas a motivação e justificativa para o desenvolvimento deste trabalho. No capítulo três, os materiais e os equipamentos utilizados para os testes são apresentados e a metodologia de análise é descrita. O capítulo quatro discute os resultados obtidos e no capítulo final, são apresentadas as conclusões do trabalho.

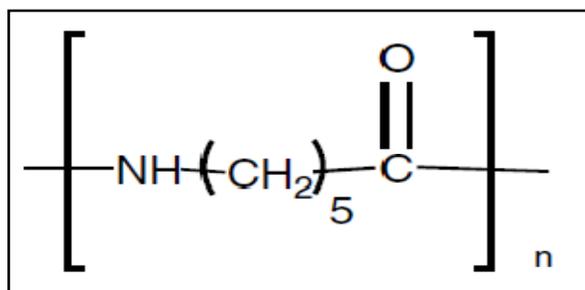
1 REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Poliamidas

As poliamidas são polímeros termoplásticos, sintéticos, semicristalinos utilizados na indústria de plásticos de engenharia, conhecidas por suas excelentes propriedades mecânicas principalmente no que diz respeito ao atrito. Derivada da combinação de um ácido dibásico com uma diamina, as poliamidas distinguem-se de outros polímeros, por apresentarem uma boa combinação de propriedades químicas, térmicas, mecânicas e tribológicas assim como uma boa processabilidade e baixo custo (LIU *et al.*, 2003). As poliamidas mantêm suas propriedades mesmo se submetidas a altas temperaturas. Podem ser utilizadas até cerca de 200 °C em aplicações de curto prazo (SIMIELLI e SANTOS, 2010).

Também conhecidas comercialmente como *Nylon*[®], as poliamidas estão dispostas em uma ampla gama de combinações de cadeias de repetições diferentes, o que lhes proporcionam diferentes combinações de propriedades. Porém, todas essas combinações contêm a ligação amida (-CONH-) em sua espinha dorsal (SIMIELLI e SANTOS, 2010). Na Figura 1 está representada a estrutura geral de uma poliamida.

Figura 1 - Estrutura geral de uma Poliamida



Fonte: BAKER *et al.*, 1999, p. 1.19.

O pesquisador Wallace Carothers foi o primeiro químico a estudar e desenvolver, nos laboratórios da empresa *Dupont*[®], uma fibra sintética que seria comercialmente utilizada para substituir a seda (SIMIELLI e SANTOS, 2010; FANTONI, 2012). Em 1935 foi sintetizado o primeiro produto derivado de um ácido dicarboxílico alternadamente com uma diamina, o *Nylon*[®] 6,6 (HARADA e WIEBECK, 2005). Em 1938 o alemão Schlack polimerizou o

monômero caprolactama, obtendo a poliamida 6 (DUARTE *et al.*, 2003; DOMINGOS, 2011). A indústria de poliamidas cresceu rapidamente e hoje encontramos no mercado uma grande variedade de tipos com elevada importância industrial como polímeros de engenharia.

As poliamidas são nomeadas pela quantidade de átomos de carbono presentes entre os grupos amida que formam o polímero. Quando um único monômero é usado na sua preparação, a poliamida é nomeada com apenas um número – poliamida 6, poliamida 11. Quando dois monômeros são usados na preparação da poliamida, a nomeação é feita com dois algarismos – poliamida 6,6, poliamida 6,12 (BAKER *et al.*, 1999; SIMIELLI e SANTOS, 2010; BENADUCCI, 2014).

As propriedades das poliamidas são fortemente influenciadas pelo número de carbonos em suas cadeias. Os grupos amida tornam possível uma ligação secundária do tipo ligação de hidrogênio entre as cadeias. As ligações de hidrogênio podem elevar a resistência mecânica e a resistência química, no entanto essa ligação pode provocar uma elevada absorção de água, o que afeta consideravelmente o seu comportamento mecânico, principalmente no que diz respeito a sua rigidez (MIRI *et al.*, 2009). A absorção de água interfere na estabilidade dimensional do produto acabado. A natureza polar das poliamidas melhora a capacidade de adesão dos materiais. A flexibilidade das cadeias de carbono contribui para a elevada lubrificação, baixo atrito e boa resistência à abrasão, além de tornar mais fácil o processamento. Esta estrutura também fornece polímeros que são resistentes acima de sua temperatura de transição vítrea (BAKER *et al.*, 1999; SIMIELLI e SANTOS, 2010).

A Temperatura de Fusão (T_m) cristalina das poliamidas reduz conforme a distância entre os grupos polares é incrementada. Já a temperatura de Transição Vítrea (T_g) é praticamente igual para todas e equivalente à energia necessária para quebrar as ligações de hidrogênio nas regiões amorfas, cerca de 40-50 °C (SIMIELLI e SANTOS, 2010).

Devido a sua versatilidade, além da utilização clássica como fibra sintética para fabricação de tecidos (FANTONI, 2012), as poliamidas são largamente utilizadas na indústria automotiva, eletrônica, aeronáutica, química e em aplicações offshore. Além disso, as poliamidas são bastante utilizadas na indústria de alimentos e de equipamentos médicos devido ao fato das poliamidas serem biologicamente inertes (BORETSKA *et al.*, 2016; THOKALA *et al.*, 2017).

Os novos processos de sinterização a laser (prototipagem rápida) para fabricação de peças com geometrias complexas utilizam poliamidas 12 em pó como matéria-prima (CHEN *et al.*, 2018). Compostos utilizando PA6 são estudados para reduzir o peso e melhorar as

propriedades mecânicas das peças automotivas (BENADUCCI, 2014; NGUYEN-TRAN *et al.*, 2018).

1.1.1 Poliamida 11

A poliamida 11 é comercialmente preparada por uma reação de condensação do monômero ácido ω -aminoundecanóico (SIMIELLI e SANTOS, 2010). É um termoplástico semicristalino que combina elevada resistência à tração e à fluência com um módulo bastante baixo e alta flexibilidade, além de alta resistência ao impacto, Temperatura de Fusão (T_m) relativamente baixa, boa resistência a reagentes hidrolíticos e interessantes propriedades piezelétricas e piroelétricas (JACQUES *et al.*, 2002; WAN *et al.*, 2012). Seu uso é muito comum em diversos segmentos, como na indústria petrolífera (DOMINGOS *et al.*, 2013), na indústria alimentícia (THOKALA *et al.*, 2017), na indústria de eletrônicos, e na indústria automotiva (SPRINGER, 2015). Devido à alta proporção de átomos de carbono em relação aos grupos amida, a PA11 apresenta um baixo grau de absorção de água quando comparada a outras poliamidas (BAKER *et al.*, 1999; BALARIM, 2015).

Atualmente, a PA11 é considerada um material “verde”, pois é obtida de fontes renováveis (GORRASI *et al.*, 2018). Ela possui um grande potencial de substituição de materiais poliméricos tradicionais, especialmente onde as propriedades mecânicas e resistência à chama são necessárias (FERRY *et al.*, 2017). Do ponto de vista da degradação, as poliamidas não são estáveis na presença de oxigênio e/ou umidade, especialmente em altas temperaturas. Elas podem sofrer degradação durante o processamento e aplicações externas, o que resultaria em uma queda nas suas propriedades mecânicas e físicas (DOMINGOS *et al.*, 2013; GORRASI *et al.*, 2018).

1.2 **Revestimento polimérico**

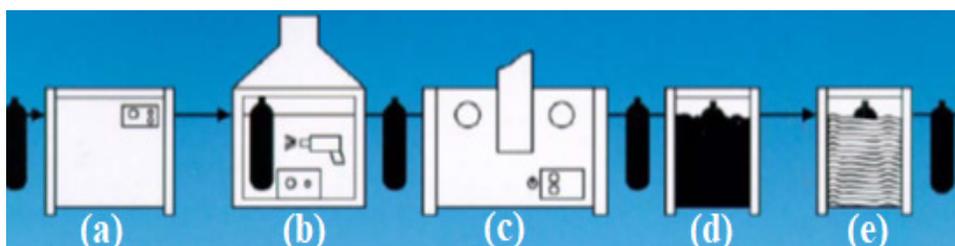
Os polímeros ocupam hoje um papel de destaque na engenharia com atuações em várias indústrias e com apresentações diversas. O uso de polímeros para recobrimento de

estruturas metálicas com vistas à proteção contra corrosão e desgaste (sofrido pelo atrito) é bastante difundido na indústria (BELLO e WOOD, 2005; BORETSKA *et al.*, 2016).

O revestimento em pó foi desenvolvido na década de 1950 e consiste em um método utilizado para a aplicação de revestimentos resinosos sólidos secos, finamente divididos que devem ser aquecidos acima do seu ponto de amolecimento, onde ocorre uma mudança de fase, fazendo com que o pó adere ao produto e se funda para formar uma película de revestimento contínua (SCHWEITZER, 2005).

Uma das técnicas utilizadas para revestimento de superfícies com polímeros em pó é o *Fluid Bed*. Esta técnica consiste num processo de imersão em leito fluidizado com ar contendo materiais plásticos secos e em pó. Ela é realizada em um tanque com uma placa de fundo porosa acima de um fluxo de ar de baixa pressão uniformemente distribuído que envolve e suspende as partículas de pó de modo que essa mistura se assemelhe a um líquido em ebulição (BAKER *et al.*, 1999). As peças que serão revestidas são pré-aquecidas e mergulhadas no tanque, onde o pó amolece e forma um revestimento contínuo sobre a peça metálica (LEONG *et al.*, 2001). A Figura 2 apresenta um desenho esquemático genérico de um processo de revestimento em tanque fluidizado.

Figura 2 - Esquema genérico de revestimentos com pó poliméricos utilizando tanque de leito fluidizado



Legenda: (a) pré-tratamento; (b) primer; (c) pré-aquecimento; (d) banho; (e) resfriamento.

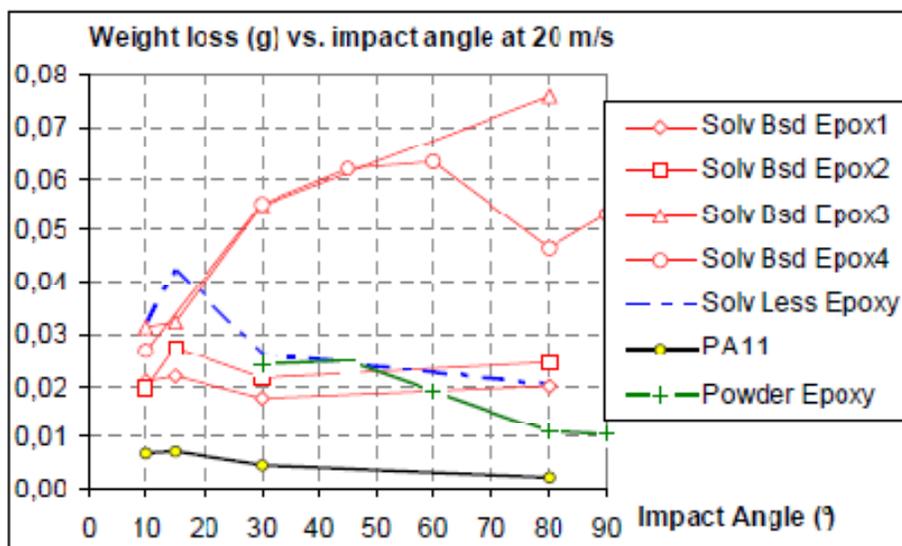
Fonte: adaptado de FOONG *et al.*, p. 3.

A utilização do revestimento polimérico em pó em leito fluidizado tem como vantagem a formação de filmes uniformes e reproduzíveis em todas as superfícies de produtos, mesmo este apresentando formas complexas, além de um excelente acabamento superficial. Porém, para a formação deste filme contínuo, é necessário uma espessura mínima de 3 milímetros de deposição de material (BAKER *et al.*, 1999).

Embora a técnica de revestimento de *Fluid Bed* seja simples, ela pode ser influenciada por muitos parâmetros, como a temperatura de pré-aquecimento, o tempo de imersão, o tamanho e a distribuição das partículas do pó (LEONG *et al.*, 1999). A poliamida 11 é um dos

polímeros utilizados em técnicas de revestimento devido principalmente a sua excelente durabilidade, dureza superficial, resistência ao impacto e a abrasão, além de resistência a corrosão, o que justifica a sua presença em diferentes indústrias. Como podemos verificar na Figura 3, a PA11 apresenta uma resistência à erosão muito superior aos demais revestimentos segundo testes realizados por um fabricante de poliamida 11.

Figura 3 - Comparação de resistência à erosão em diferentes revestimentos através de teste de impacto



Nota: Teste de acordo com a norma ASTM G32 realizado pelo fornecedor da PA11 comparando a PA11 com outros revestimentos disponíveis no mercado para proteção de estruturas metálicas expostas a água.

Fonte: FOONG *et al.*, p. 4.

1.3 Reciclagem de polímeros

Reciclagem pode ser definida como um processo de transformação (física, química ou biológica) de materiais para serem utilizados como novos produtos. A origem desses materiais para a reciclagem pode ser de rejeitos industriais ou pós-consumo. Os resíduos plásticos pós-consumo representam uma das maiores frações de resíduos globais em massa. Na Europa, por exemplo, cerca de 25 milhões de toneladas de resíduos plásticos são gerados por ano (RAGAERT *et al.*, 2017). Na China esse valor aumenta para 40 milhões (LIU *et al.*,

2018). No Brasil, no ano de 2017, foram consumidos cerca de 6,5 milhões de toneladas de plásticos¹.

A reciclagem de polímeros pode ser classificada, dependendo do autor, em três categorias: mecânica, química e energética ou quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária (PIVA e WIEBECK, 2004; DA SILVA SPINACÉ e DE PAOLI, 2005; AL-SALEM *et al.*, 2009; MAGRINI, 2012; SINGH *et al.*, 2017). A Figura 4 apresenta um quadro explicativo sobre cada tipo de reciclagem.

Figura 4 - Tipos de reciclagem

Primária	Secundária	Terciária	Quaternária
<ul style="list-style-type: none"> Resíduos industriais reprocessados e utilizados na fabricação de produtos com características equivalentes ao produto original. 	<ul style="list-style-type: none"> Resíduos sólidos urbanos reprocessados e utilizados na fabricação de produtos com menor exigência que o produto original. 	<ul style="list-style-type: none"> Produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos. 	<ul style="list-style-type: none"> Recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada.

Fonte: elaborado pelo autor em 2018 a partir de PIVA e WIEBECK, 2004; e MAGRINI, 2012.

A reciclagem primária e a secundária são classificadas como reciclagem mecânica ou física, o que diferencia uma da outra é que na primária utiliza-se polímero pós-industrial e na secundária, pós-consumo. A reciclagem terciária também é chamada de química e a quaternária de energética.

Os esforços atuais estão direcionados no sentido de se obter um produto acabado a partir de polímero reciclado que possua propriedades mais próximas possíveis do polímero virgem, para serem empregados na confecção de materiais com aplicações mais nobres. Há uma demanda crescente para o desenvolvimento de materiais mais resistentes e a substituição de polímeros baseados em combustíveis fósseis por polímeros e compostos de base biológica (ROHNER *et al.*, 2018).

¹ Dados obtidos em <https://mundodoplastico.plasticobrasil.com.br/confira-dados-sobre-o-trabalho-de-reciclagem-do-plastico-no-brasil/>

A reciclagem de polímeros é influenciada pela qualidade dos produtos. Os materiais pós-consumo estão normalmente contaminados por impurezas que reduzem a qualidade do produto obtido (WELLEKÖTTER e CHRISTIAN, 2018). Os resíduos industriais se caracterizam pela homogeneidade, pela ausência de contaminação e pelo alto valor agregado. Assim, nas indústrias, a visão principal é para o gerenciamento com foco na redução de resíduos na fonte geradora, porém cada vez mais a política de reprocessamento e reciclagem dos resíduos na linha de produção que o gerou vem ganhando espaço (PIVA e WIEBECK, 2004; RAGAERT *et al.*, 2017).

As poliamidas podem ser recicladas por via mecânica tanto no processo primário como no processo secundário (PIVA e WIEBECK, 2004). Por se tratar de um material nobre, com alto valor agregado, várias pesquisas estão sendo realizadas para mostrar o potencial de reciclagem das poliamidas. Singh *et al.* (2018) explora em seus estudos o comportamento e as características da PA6 reciclada através do processo de extrusão de parafuso em dupla rosca para aumentar a reciclabilidade e melhorar as propriedades do material para aplicações em engenharia civil sustentável. Wellekötter e Christian, (2018) também visam aumentar a taxa de reciclabilidade da PA6. Wang *et al.* (2018) e Chen *et al.* (2018) avaliam a reciclagem da PA12 utilizada em sinterização a laser. Não foram encontradas pesquisas sobre a reciclagem da PA11 independente da sua aplicação, ou o uso do polímero reciclado para obtenção de novos produtos.

1.4 Tribologia e desgaste

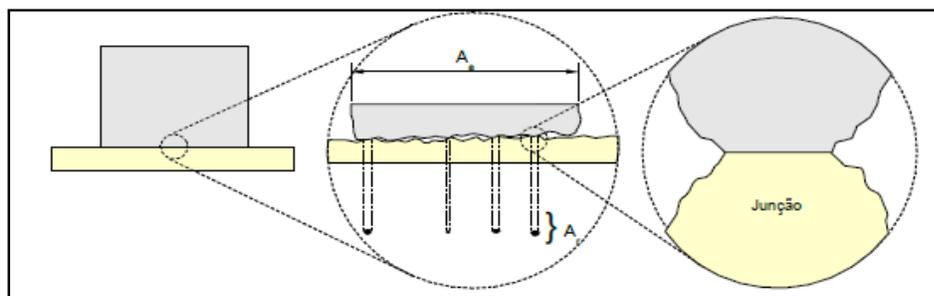
Tribologia é a ciência que envolve o estudo da interação entre conceitos físico-químicos visando elucidar e mapear os comportamentos químicos e mecânico de interfaces deslizantes (ROSA, 2017). Ela engloba as ciências do atrito, do desgaste e da lubrificação. Apesar dos danos causados pelo desgaste existirem a muito tempo, a tribologia é uma ciência relativamente nova. Os primeiros estudos datam de 1966. Uma comissão nomeada pelo governo inglês e liderada por H. Peter Jost foi à pioneira na demonstração dos impactos positivos com respeito, principalmente, à redução de custos e perdas atribuídas aos fenômenos de desgaste e atrito com o uso dos conhecimentos adquiridos nos estudos tribológicos (JOST, 1990). Com base nessas demonstrações, vários estudos foram conduzidos para elucidar os fenômenos associados ao desgaste (ZUM GAHR, 1987).

O desgaste é uma alteração na superfície dos materiais, normalmente com perda de massa, causados principalmente pela ação mecânica (BOTH, 2011). Uma das principais causas do desgaste é o atrito entre as superfícies. O atrito é uma fricção entre duas superfícies com alguma resistência ao movimento (ROSA, 2017). Porém, o desgaste e o atrito não são propriedades de um material e sim, consequências de um sistema tribológico que envolvem diversos elementos (LARANJEIRA, 2011; ROSA *et al.*, 2014).

Existem vários tipos de desgastes que variam conforme as condições de operação. Além disso, mais de um tipo de desgaste pode acontecer ao mesmo tempo. A compreensão deste fenômeno é importante para minimizarmos os efeitos nocivos que causam a falha total, além da perda de eficiência do sistema (SPRINGER, 2015). O desgaste pode ser classificado pelo modo como o contato entre as superfícies acontecem, sendo os mais comuns o deslizamento, a rolagem, a erosão e o impacto; e pelo mecanismo pelo qual o material é removido da superfície. Segundo Zum Gahr (1987) estes mecanismos de desgaste podem ser classificados como: desgaste abrasivo, desgaste adesivo, desgaste corrosivo e desgaste por fadiga superficial; de acordo com a designação da norma DIN50320.

Quando colocamos duas superfícies em contato, somente algumas regiões na sua superfície estarão em contato, ao passo que outras estarão afastadas (STOEREREAU, 2004). O contato entre corpos se dá entre pontos isolados, a chamada área real. A Figura 5 é uma representação das junções que estão em contato em uma superfície.

Figura 5 - Representação esquemática da área real de contato entre dois corpos sólidos



Fonte: STOEREREAU, 2004, p. 32.

O deslizamento entre duas superfícies, sob um determinado carregamento, leva a uma contínua formação e destruição dessas junções, tendo como consequência a remoção de material da superfície do material mais fraco.

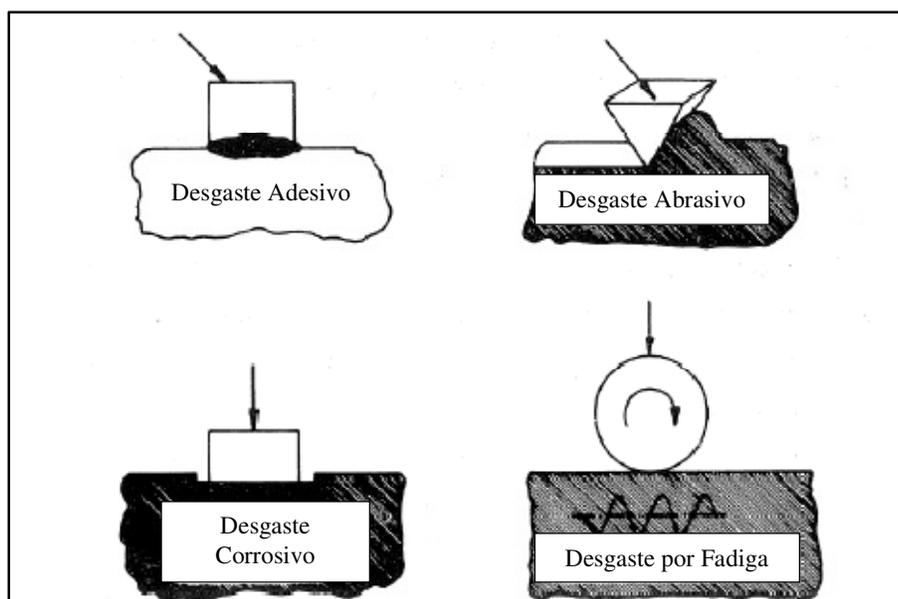
No desgaste abrasivo, um material com dureza superficial alta remove material da superfície mais macia quando ambas são atritadas, promovendo a formação de riscos e ranhuras à medida que as solicitações de carregamento, normal e de cisalhamento, são incrementadas.

No desgaste adesivo, os picos de rugosidade de ambas, quando em contato, tendem a aderir uns aos outros devido às forças de atração entre as moléculas das superfícies, gerando novas asperezas em ambas as superfícies.

No desgaste corrosivo, a descamação ou raspagem dos recobrimentos formados pela ocorrência de interações eletroquímicas entre os materiais da interface incrementam o desgaste através da formação de riscos e ranhuras.

No desgaste por fadiga, a variação do perfil de rugosidade pode ocasionar variações nas tensões de contato entre as superfícies de uma interface quando em modo de desgaste de rolamento, aproximando-se de um comportamento oscilatório cíclico. Ao longo do tempo, estas oscilações de tensões, ocasionam rupturas por fadiga em uma ou ambas as superfícies, gerando desgaste na interface. A Figura 6 representa os quatro tipos de desgaste.

Figura 6 – Representação esquemática dos principais mecanismos de desgaste segundo Zum Gahr



Fonte: Adaptado de ZUM GAHR, 1987, p. 85.

Uma questão importante em um sistema tribológico é a escolha de materiais. A seleção de materiais que desenvolvam pequena fricção, alta dureza e apresentem grande

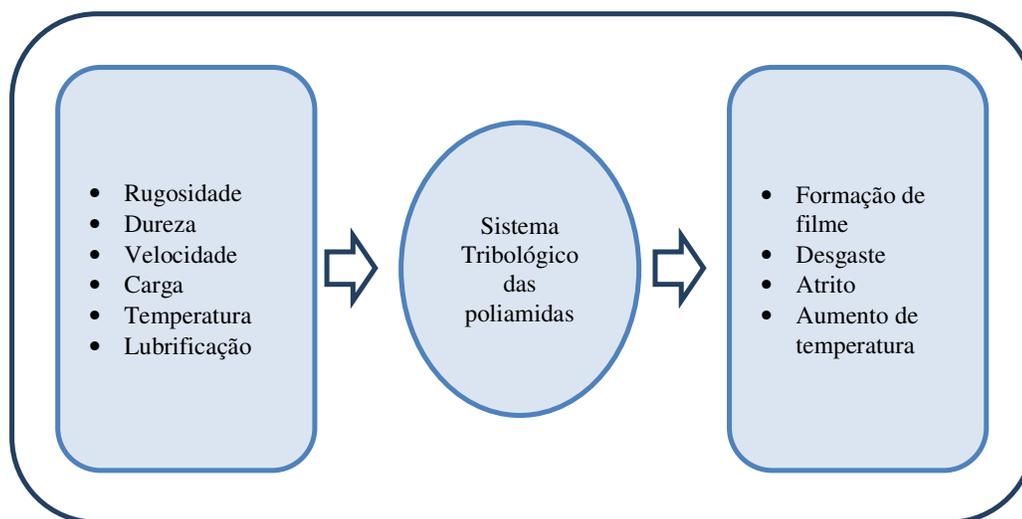
inércia física e química, entre outras características, não é trivial. O desempenho relativo dos diferentes materiais varia de acordo com o mecanismo de desgaste dominante no sistema. Em geral, maiores taxas de desgaste são observadas para metais que deslizam contra metal. Os materiais cerâmicos produzem taxas de desgaste em deslizamento baixas, devido aos altos valores de dureza alcançados e a inércia química. Contudo, estes materiais são frágeis e propensos à fratura, o que pode levar a um mecanismo de desgaste severo (STOETERAU, 2004). Um sistema tribológico polimérico é muito complexo. Por isso cada sistema necessita de testes específicos, com as condições de ensaios mais próximas possíveis do ambiente solicitado para um delineamento do seu comportamento (LARANJEIRA, 2011).

Os polímeros são largamente utilizados na indústria em sistemas tribológicos onde não é possível a lubrificação e onde é exigida grande resistência ao desgaste e moderados coeficientes de atrito, como é o caso de componentes de transmissão de máquinas (RAJESH *et al.*, 2002). Os mecanismos de desgaste mais frequentes em polímeros são o desgaste abrasivo e o desgaste adesivo (LARANJEIRA, 2011).

Em um sistema tribológico metal/polímero, o metal se comporta como um elemento rígido e o polímero sofre toda a deformação resultante do contato (NUNES, 2008). Quando o contracorpo é “liso”, ou seja, com baixa rugosidade, o desgaste resulta da adesão entre as superfícies. Por outro lado, quando o contracorpo é rugoso então suas asperezas causarão deformação no polímero em certa profundidade e o desgaste resulta da abrasão associada com a deformação plástica do polímero (HUTCHINGS e SHIPWAY, 2017).

A resistência à abrasão das poliamidas é muito boa, porém o coeficiente de atrito é bastante influenciado pelas propriedades do material. Fatores como a velocidade de deslizamento, a temperatura, a umidade e a presença ou não de lubrificação interferem significativamente em seu comportamento (WANG *et al.*, 2018). A Figura 7 nos mostra os fatores que influenciam o comportamento tribológico das poliamidas.

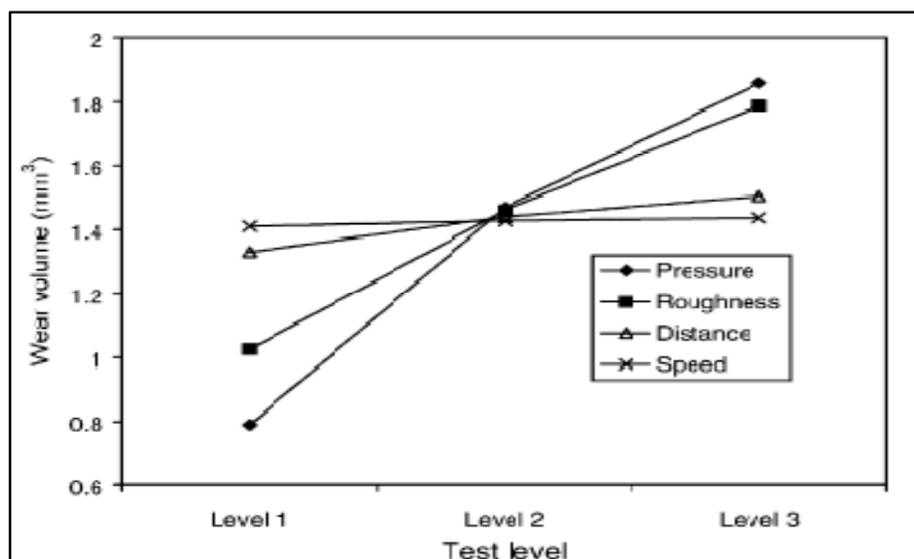
Figura 7 - Fatores que influenciam o comportamento tribológico das poliamidas



Fonte: o autor, 2018.

A rugosidade de um material influencia diretamente um sistema tribológico envolvendo polímeros. Lui *et al.* (2002) identificou em seus estudos com um composto de poliamida 6 (PA6) e polietileno de ultra alta massa molar (PEUAPM) que a pressão de contato e a rugosidade superficial são dois fatores importantes e controladores do desgaste, conforme mostra a Figura 8.

Figura 8 - Efeito da rugosidade, dureza, velocidade e distância percorrida no volume desgastado, no sistema PA6/PEAUAPM



Fonte: LIU *et al.*, 2002, p. 882

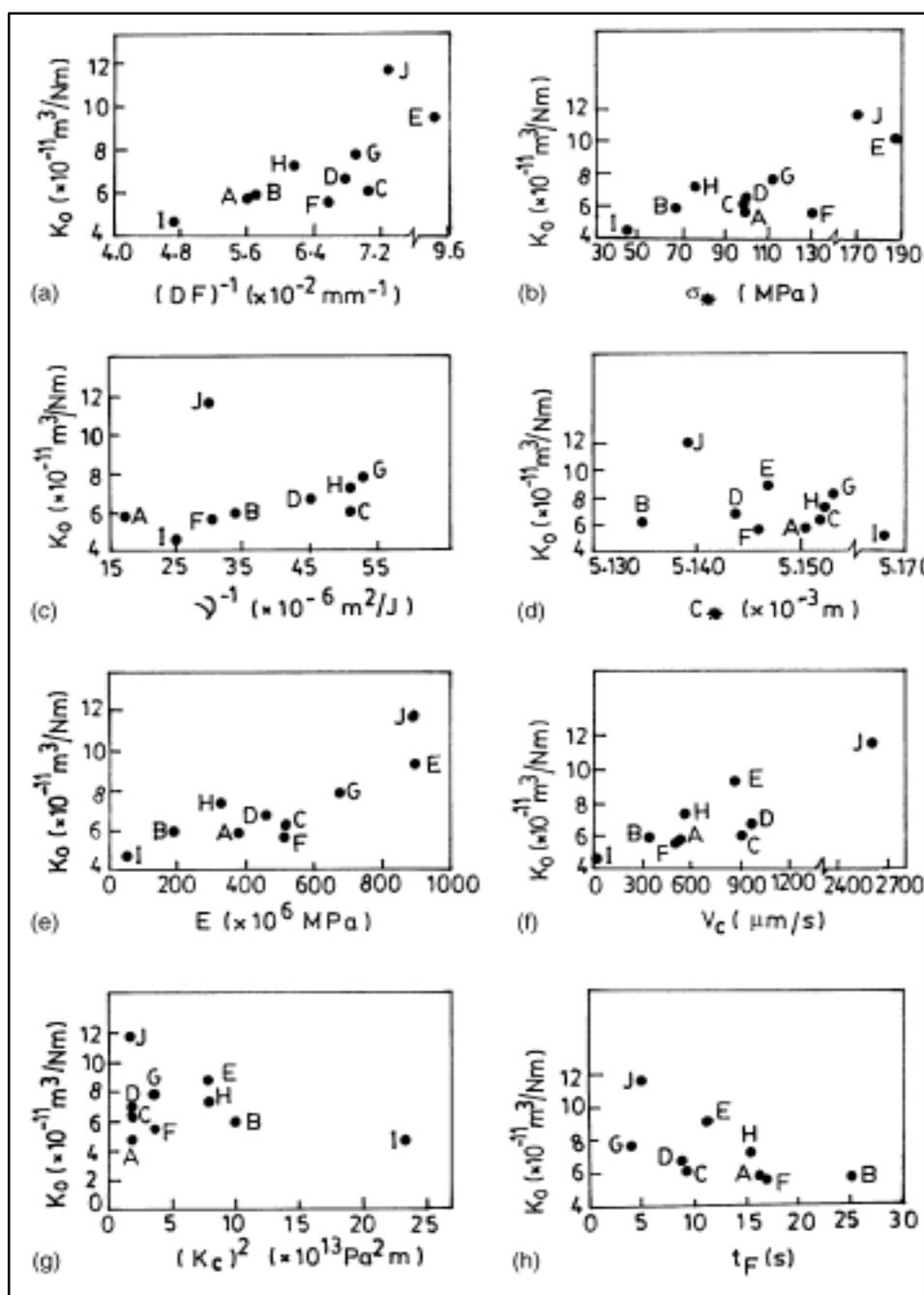
De fato, valores baixos de rugosidade contribuem para coeficientes de atrito mais elevado enquanto que para rugosidades mais altas, devido à adesão do polímero, o coeficiente de atrito é menor. Porém, com o aumento significativo da rugosidade, o coeficiente de atrito também aumenta. A explicação para esse comportamento é que, para as maiores rugosidades, os processos abrasivos prevalecem (SANTNER e CZICHOS, 1989). O valor de rugosidade a partir do qual esta condição muda depende da natureza do polímero (SILVA, 2010). O coeficiente de atrito diminui com o aumento da pressão e o desgaste torna-se maior com o aumento da rugosidade e da pressão (LARANJEIRA, 2011). As durezas dos materiais envolvidos afetam o coeficiente de desgaste. Materiais com dureza maior deslizando em materiais mais moles provocam uma maior perda de massa. Além disso, Rajesh *et al.* (2002) concluiu em seus estudos que o desgaste abrasivo da PA não é controlado por uma única propriedade do material conforme nos mostra a Figura 9. A combinação de propriedades de uma maneira complexa pode mostrar uma correlação razoavelmente boa.

Lancaster (1969) em seus estudos buscou delinear as características de abrasão dos polímeros na tentativa de formular um quadro geral dos processos de desgaste envolvidos. Ele concluiu que mudanças na superfície da contraface durante o deslizamento repetido sejam por transferência ou por desgaste, e as variações nas propriedades mecânicas influenciam ainda mais o processo de desgaste.

Quando o sistema tribológico envolve materiais poliméricos e metálicos verifica-se que as características de atrito tendem a serem as do polímero. Isto acontece porque o metal, material mais duro, na maioria dos casos, fica coberto pelas partículas do mais mole, o polímero, causando adesão (SILVA, 2010). Se pequenas partículas de tamanho micrométrico forem transferidas de uma superfície para outra, a taxa de desgaste varia apenas em pequena escala. Este mecanismo de adesão pode evoluir para um mecanismo de tribofilme. O filme reduz as asperezas, aumentando a área real, reduzindo assim as tensões localizadas (SINHA e BRISCOE, 2009). No caso em que o filme é mantido no lugar, o atrito ocorre entre materiais semelhantes. A rugosidade da superfície do polímero sofre grande variação durante o desgaste instável até que o desgaste constante seja atingido, enquanto a aspereza da superfície do metal é modificada devido à transferência de polímero (MYSHKIN *et al.*, 2005).

A formação desta película é influenciada pelos materiais envolvidos no contato, mas também pelo tipo de movimento, carga aplicada, velocidade, tipo de lubrificação e rugosidade das superfícies (LARANJEIRA, 2011).

Figura 9 - Correlação entre a taxa de desgaste específica (K_0) e várias propriedades mecânicas de PA selecionadas



Legenda: Material de teste: (A) - PA6; (B) - PA11; (C-D) - PA12; (E) - PA4.6; (F) - PA6.6; (G) - PA6.12; (H) - PA6.6/6.10; (I) - polieteramida; (J) - PA aromático.

Legenda: Propriedades medidas: (a) - Ductilidade; (b) - Tensão de início de fratura; (c) - Energia superficial de fratura; (d) - Comprimento crítico da fratura; (e) - Módulo de elasticidade; (f) - Velocidade de crescimento da fratura; (g) - Quadrado da tenacidade à fratura; (h) - Tempo de falha sob estresse de tração.

Fonte: RAJESH *et al.*, 2002, p. 774.

1.5 Cristalização de polímeros

Cristalinidade de um material é definida como sendo um arranjo ordenado dos átomos em longas distâncias atômicas (RIBEIRO, 2011). Porém, em polímeros, a cristalinidade é um pouco mais complexa que em outros materiais, pois nesse arranjo atômico estão envolvidos não apenas íons e átomos, mas sim moléculas (MANO, 2001). A cristalinidade de uma molécula pequena é possível no seu estado sólido, contudo os polímeros são formados por cadeias de moléculas muito grandes que se torcem, dobram e se contorcem dificultando o arranjo ordenado dessas cadeias. Portanto, um polímero é definido como um material semicristalino que apresenta regiões cristalinas que se encontram dispersas na região amorfa (CALLISTER, 2001).

O grau de cristalinidade desenvolvido determina propriedades importantes no produto final. Esta taxa depende da temperatura de resfriamento durante o processo de solidificação e da configuração da cadeia (IONASHIRO *et al.*, 2005). A transformação do estado amorfo para o estado cristalino em polímeros raramente é completa. Para um homopolímero puro de estrutura regular, o grau de cristalinidade pode variar de 90% a 30%, dependendo de fatores específicos como, por exemplo, da temperatura de cristalização e da massa molar e sua distribuição (MANDELKERN, 2004).

Para que o processo de cristalização ocorra, as cadeias que formam o polímero devem se apresentar da forma mais ordenada possível. Assim é necessário um tempo de espera para que as cadeias se alinhem permitindo o seu empacotamento. As forças intermoleculares devem apresentar uma magnitude elevada de forma a superar a desorganização natural das cadeias poliméricas, induzindo seu empacotamento (RIBEIRO, 2011).

A estrutura cristalina de um polímero se caracteriza por uma grande variedade de células unitárias, anisotrópicas que dão origem a fases ou estruturas cristalinas diferentes (CANEVAROLO JR., 2002). Experimentalmente verifica-se que a cristalinidade em polímeros se desenvolve com temperaturas abaixo da Temperatura de Fusão (T_m) e acima da Temperatura de Transição Vítreas (T_g) durante o resfriamento. Segundo Mandelkern, (2004), estão envolvidos fatores cinéticos e termodinâmicos, com predominância de fatores cinéticos.

A cristalização de matrizes poliméricas envolve o nascimento de uma fase – processo conhecido como nucleação; e o desenvolvimento desta fase – processo conhecido como crescimento. Também é possível que o crescimento seja controlado por nucleação ocorrendo assim uma iniciação ou nucleação primária e posterior crescimento ou nucleação secundária.

A nucleação primária refere-se ao crescimento das entidades cristalinas até o preenchimento volumétrico total da massa, enquanto a secundária é responsável pelo aprimoramento dos esferulitos existentes (BEATRICE, 2014).

O processo de cristalização afeta as propriedades do polímero através da estrutura cristalina e da morfologia estabelecida durante o processo de solidificação (ZHANG *et al.*, 2017). As propriedades da poliamida são afetadas diretamente pelo grau de cristalinidade desenvolvida no processamento do material. A taxa de resfriamento mudará não só o grau de cristalinidade, mas também o tamanho dos cristais. Em um material resfriado lentamente, o grau de cristalinidade e o tamanho do cristal será maior do que para um material resfriado rapidamente (ZHANG *et al.*, 2006; RHOADES *et al.*, 2016). Em peças moldadas por injeção, por exemplo, onde a superfície é rapidamente resfriada, o tamanho do cristal pode variar da superfície para as seções internas. O grau de cristalinidade também afetará a absorção de umidade, com poliamidas menos cristalinas sendo mais propensas à captação de umidade (BAKER *et al.*, 1999).

O estudo da cinética de cristalização de um polímero é largamente utilizado para compreender o comportamento físico do processamento do polímero. Na extrusão de um material e na formação de filmes, por exemplo, a cristalização geralmente prossegue em condições isotérmicas e não isotérmicas (JIANG *et al.*, 2009). Assim, as variáveis e os fatores relacionados com a solidificação de polímeros após o resfriamento e sua cristalização vêm sendo extensivamente estudados por pesquisadores, devido à importância de se garantir a obtenção de polímeros, blendas poliméricas e/ou compósitos com aplicações específicas. Existem vários métodos experimentais que são usados para observar o desenvolvimento do tempo de cristalinidade em polímeros. Alguns estudos utilizaram dilatômetros para medirem os volumes específicos de vários polímeros a fim de estudar o desenvolvimento da cristalinidade (MANDELKERN *et al.*, 1954). Técnicas de microscopia e difração de raios-X são utilizadas por diversos pesquisadores para analisar a morfologia dos cristais formados na estrutura cristalina de polímeros (ZHANG *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 2006; XIAO *et al.*, 2017; YU *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2017).

As técnicas de Análise Térmica medem variações de um determinado parâmetro em função da Temperatura ou do Tempo e são amplamente utilizadas para o estudo da cinética dos polímeros (IONASHIRO *et al.*, 2005). A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é uma dessas técnicas. Booth e Hay (1969) compararam os resultados de cristalização obtidos com um dilatômetro e com a técnica de análise térmica DSC com resultados satisfatórios.

O estudo da cinética de cristalização das poliamidas vem sendo realizado por diversos pesquisadores. Liu *et al.* (1998) estudou o comportamento isotérmico e não isotérmico da cinética de cristalização da PA11 e concluiu que o processo de cristalização é composto de dois estágios e que o processo de nucleação e crescimento de cristais pode ser considerado como uma mistura de um processo unidimensional, em forma de agulha, e um processo bidimensional, circular, processo controlado por difusão. Este resultado é similar aos resultados de outros pesquisadores (ZHANG *et al.*, 2001; ZHANG *et al.*, 2004; WAN *et al.*, 2012).

A base para o estudo da cinética de cristalização dos polímeros é encontrada na teoria desenvolvida para metais e outros monômeros denominada crescimento livre de Göler-Sachs (GÖLER e SANCHS, 1932). Porém, esta teoria tem uma deficiência, que é o fato de não haver mecanismo para o término da transformação. Segundo Mandelkern (2004), alguns autores desenvolveram teorias para introduzir algum mecanismo de terminação na análise. Avrami foi um dos pioneiros em estudos sobre cinética de cristalização de polímeros introduzindo o conceito de núcleos fantasmas que podem se desenvolver no volume que já foi transformado (AVRAMI, 1939). Sua teoria é utilizada para calcular a cristalinidade relativa de um polímero em função do tempo no processo de cristalização isotérmico. Lauritzen e Hoffman também desenvolveram modelos matemáticos para calcular as taxas de nucleação primária e para analisar o crescimento de cristais para transformações isotérmicas (HOFFMAN e WEEKS, 1962; HOFFMAN e MILLER, 1997).

Outros autores desenvolveram técnicas para discutir a cinética de cristalização não isotérmica. Ozawa considera em sua teoria que a cristalização ocorre em taxas de resfriamento constantes e utiliza a teoria de Avrami na sua formulação para o estudo da cinética sob condições não isotérmicas (OZAWA, 1971). Já Lui *et al.* (1998) juntou as teoria de Avrami e Ozawa em uma única expressão e utilizou esta expressão para analisar o comportamento não isotérmico de polímeros. Esses modelos são normalmente utilizados para o estudo da cinética de cristalização das poliamidas (ZHANG *et al.*, 2001; LIU *et al.*, 2003; JIANG *et al.*, 2009; WAN *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2017).

2 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a incorporação da poliamida reciclada ao polímero virgem, avaliando o seu comportamento mecânico no que diz respeito ao desgaste, simulando o ambiente de trabalho do revestimento.

A proposta de reciclar a poliamida 11 utilizada como revestimento na empresa *NFP Automotive* partiu da observação da geração de grande quantidade deste resíduo no processo de usinagem. Mesmo sendo um material de origem vegetal e renovável, o desperdício observado vem em contrapasso da busca cada vez maior de alternativas para o consumo descontrolado de materiais. Este pensamento é o novo desafio dos engenheiros que precisam desenvolver novas tecnologias e processos que atendam as necessidades dos novos produtos, mas que também se adequem as novas políticas de sustentabilidade. A reciclagem das fitas de resíduos de usinagem do revestimento, que teriam como destino final o aterro sanitário da cidade, possibilita uma redução no custo com a compra de matéria-prima, além de mitigar o problema da destinação inadequada do resíduo sólido industrial.

O objetivo principal da dissertação será alcançado através da realização dos seguintes objetivos específicos:

- a) Reciclar a PA11 pelo processo de reciclagem de tecidos sintéticos, desenvolvido pelo Laboratório de Sustentabilidade e Química de Polímeros (LaSQPol) da UERJ/IPRJ;
- b) Estudar a cinética de cristalização, isotérmica e não isotérmica, da PA11 virgem e reciclada;
- c) Produzir os revestimentos com apenas PA11 virgem e com PA11 virgem e reciclada pelo método de imersão em leito fluidizado;
- d) Analisar macroscopicamente e microscopicamente os revestimentos produzidos em busca de falhas, poros ou degradação;
- e) Avaliar o comportamento de desgaste por tribologia dos materiais revestidos com a PA11 virgem e com as combinações com a PA11 virgem e reciclada.

3 MATERIAIS E MÉTODO

Neste item serão apresentados os materiais e os equipamentos utilizados nesta dissertação para simulação do ambiente de operação de materiais revestidos com poliamida submetidos a atrito e ao desgaste, bem como as metodologias do ensaio e da avaliação do desgaste das amostras ensaiadas e o seu comportamento térmico. Também serão discutidas as metodologias de reciclagem e de utilização da PA11 reciclada.

3.1 Materiais utilizados

O polímero utilizado como revestimento em sistemas de deslizamento axial estudado é a Poliamida 11. O polímero é fornecido pela empresa *Arkema*[®] e foi cedido pela empresa *NFP Automotive*. O *Rilsan*[®] PA11 é produzido a partir de uma matéria-prima renovável de origem vegetal, o *Ricinus Communis* (óleo de mamona) (FERRY *et al.*, 2017). Não liberam componentes orgânicos voláteis, e sua composição não contém pigmentos baseados em metais pesados ou agentes de vulcanização. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades da poliamida 11 utilizada.

Tabela 1 - Tabela de Propriedades da Poliamida 11

Propriedades da PA11		
<i>Temperatura de Fusão</i>	186-190 °C	ISO 11357
<i>Densidade Específica</i>	1,040 g/cm ³	ISO 1183, a 20 °C
<i>Dureza Shore D</i>	70-85	ISO 868
<i>Coefficiente de Atrito</i>	0,15-0,3 K Estático 0,05-0,2 K Dinâmico	NFT 54-112

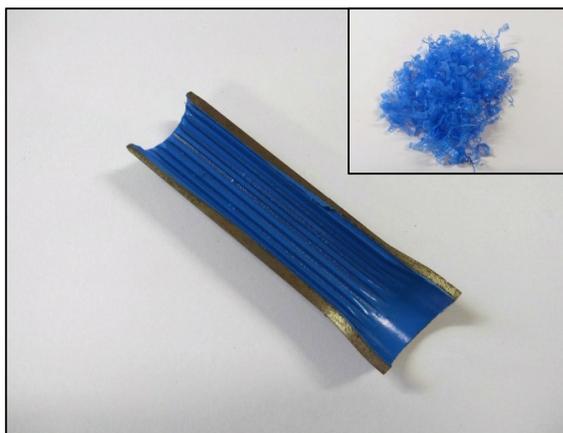
Fonte: catálogo *Rilsan*[®] *online*².

A poliamida estudada é a mesma utilizada pela empresa *NFP Automotive* em um sistema de deslizamento axial. Os tubos estriados são revestidos com a poliamida para redução do atrito. Após o revestimento, as peças passam por uma usinagem que gera resíduos em forma de fitas muito finas que seriam descartadas como resíduo industrial. A Figura 10

² Endereço do catálogo *Rilsan*[®] é: www.rilsanfinepowders.com

apresenta um corte do tubo revestido com a PA11 e as fitas geradas no processo de usinagem deste tubo. Essas fitas foram recolhidas e passaram por um processo de reciclagem mecânica. O produto desta reciclagem foi incorporado ao produto virgem em diferentes proporções.

Figura 10 - Eixo estriado revestido com PA11 e as fitas geradas no processo de usinagem das estrias após o revestimento



Fonte: o autor, 2018.

As placas revestidas com a poliamida são barras chatas de Aço SAE 1020 cortadas no tamanho de 150 mm. A medida de catálogo da barra é de 1/8 " x 3/4 " (espessura x largura).

3.2 Processo de reciclagem e moagem

A poliamida em forma de fita foi fornecida pela empresa *NFP Automotive* e passou por um processo de reciclagem mecânica com o objetivo de ser incorporada ao material virgem utilizada na própria empresa. As fitas obtidas na empresa foram separadas manualmente e analisadas macroscopicamente quanto à presença de algum material estranho que pudesse interferir na reciclagem.

O processo de reciclagem consiste em aquecer o material acima do seu ponto de fusão formando uma massa fundida que é resfriada rapidamente através de um banho em água gelada. O choque térmico faz com que a massa fundida se solidifique formando uma espécie

de bola. Essa massa foi então seca naturalmente em temperatura ambiente. O processo de reciclagem foi desenvolvido pelo LaSQPol para reciclar tecidos sintéticos oriundos das confecções de moda íntima da cidade de Nova Friburgo e está em fase de desenvolvimento.

Para que a PA reciclada possa ser utilizada como revestimento utilizando a técnica *Fluid Bed* é necessário que a apresentação do polímero seja em pó. A micronização do material é feita através de moinhos e os modelos mais indicados são os moinhos de facas.

A granulometria do material virgem foi obtida através de peneiras granulométricas da marca *Bertel*[®] com medidas de 170, 115 e 65 Mesh (90, 125 e 212 µm de abertura respectivamente). Para a utilização como material de revestimento, a massa fundida precisa ser moída para uma granulometria próxima a do material virgem.

Após a reciclagem, o material passou por um processo de moagem em um granulador industrial. O modelo utilizado é um granulador de baixa velocidade da *Shini Plastics Technologies* modelo SG-1621 que pertence à empresa *Union Plásticos e Metais Ltda. (Union)* sediada em Nova Friburgo. Este modelo é utilizado pela empresa para moer em grânulos as rebarbas poliméricas oriundas do processo de injeção.

Para a moagem mais fina do material foram testadas algumas alternativas, pois o Instituto Politécnico não possui equipamentos para moagem de polímeros. Na primeira tentativa foi utilizado um moinho de bola pertencente ao Instituto Politécnico. Este equipamento normalmente é utilizado para moagem de material cerâmico, porém Duarte *et al.* (2003) utilizou esta técnica para moer garrafas de poli(tereftalato de etileno), o PET pós-consumo, para recobrimentos de aço carbono através da técnica de aspersão térmica à combustão.

O moinho é um modelo de bolas de porcelana, liso, carregado com bolas de alumina, com aproximadamente dois terços do volume total do moinho. A Tabela 2 apresenta a carga de bolas usada nos testes. A razão massa de PA11 reciclada/massa total da carga foi de aproximadamente 1/15, sendo a massa de PA11 de 306 g.

Tabela 2 – Carga utilizada no Moinho de Bolas

Tipos de Bolas	Número de Bolas	Massa total (g)
<i>Esfera Grande</i>	25	3090,00
<i>Esfera Média</i>	7	627,55
<i>Esfera Pequena 1</i>	16	623,68
<i>Esfera Pequena 2</i>	20	365,80

Fonte: o autor, 2018.

O moinho foi aberto a cada dois dias. O material era então retirado e peneirado com uma peneira comum, de uso doméstico, utilizada em cozinha para peneirar farinhas. A Figura 11 apresenta uma imagem da peneira utilizada. O pó era separado e o restante do material voltava para o moinho.

Figura 11 - Peneira de cozinha utilizada para pré-selecionar o pó da PA11 reciclada



Fonte: o autor, 2018.

Outra metodologia utilizada para a moagem dos grânulos foi à utilização de equipamentos domésticos. Um liquidificador doméstico foi utilizado. O material era colocado no liquidificador e batido por 3 minutos seguidos e descansava por 10 minutos para resfriar. O pó era separado inicialmente com a peneira de cozinha e depois por peneira granulométrica. Foi utilizado também como alternativa um miniprocessador com metodologia de trabalho igual à empregada para o liquidificador.

Um micromoinho laboratorial, modelo MF/M20 IPAS Especial do Instituto de Macromoléculas (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) também foi utilizado para micronização do material. Este modelo permitiu moer o material mais próximo a granulometria do material virgem. Os grânulos iniciais foram adicionados ao moinho que segregavam o material com peneira de 30 Mesh, 600 μm de abertura.

3.3 Metodologia da análise térmica

Os dados térmicos da poliamida virgem e reciclada foram obtidos em um STA 6000 da *Perkin Elmer*[®] do Laboratório de Biomateriais do IPRJ. Este equipamento permite realizar

simultaneamente medições de variação de massa e de fluxo de calor em função da temperatura ou do tempo. Assim, é possível obter os dados de perda de massa da análise termogravimétrica (TG) e de sua derivada (DTG) e os dados de fluxo de calor em função da temperatura da calorimetria diferencial de varredura (DSC) na mesma análise.

Para a análise das Temperaturas de Fusão (T_m), Temperatura de Cristalização (T_c) e Temperatura de Degradação (T_{deg}) o material foi aquecido até 350 °C, depois foi resfriado até 20 °C e foi novamente aquecido até 920 °C. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 10 °C/min e, entre cada etapa, o material permaneceu na mesma temperatura por 2 minutos para estabilização.

Para o estudo da cinética de cristalização em condições isotérmicas, as amostras foram rapidamente aquecidas a uma taxa de 80 °C/min de 30 °C para 255 °C e foram mantidas nesta temperatura por 10 min para eliminar quaisquer cristais residuais. Depois foram rapidamente resfriadas a uma taxa de 70 °C/min para cinco temperaturas diferentes no intervalo de 162-170 °C (Temperatura de Cristalização, T_c), e mantidas a esta temperatura por 20 minutos até a cristalização ser completada. Ao final, as amostras eram novamente aquecidas até 600 °C a uma taxa de 10 °C/min. Os testes foram realizados sob uma atmosfera inerte de Nitrogênio com cadinho aberto de alumina; os pesos da amostra variaram entre 20 e 23 mg.

Para o estudo da cinética de cristalização em condições não isotérmicas, as amostras foram rapidamente aquecidas a uma taxa de 80 °C/min de 30 °C para 210 °C e foram mantidas nesta temperatura por 10 minutos para eliminar quaisquer cristais residuais. Depois foram resfriadas até a temperatura ambiente a diferentes taxas (2,5, 5, 10, 20 e 40 °C/min). Ao final, as amostras foram novamente aquecidas até 600 °C a uma taxa de 10 °C/min. Os testes foram realizados sob uma atmosfera inerte de Nitrogênio com cadinho aberto de alumina; os pesos da amostra variaram entre 20 e 30 mg.

Os dados obtidos nos ensaios foram analisados no programa *OriginPro*® 8.5.

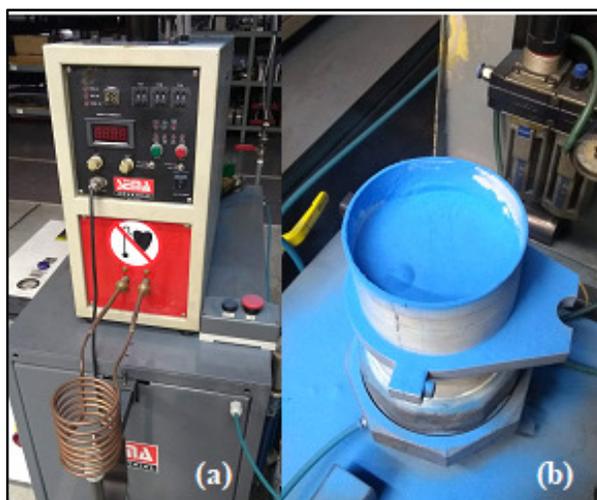
3.4 Preparação e caracterização do revestimento

As amostras utilizadas no teste de desgaste consistem em placas de aço confeccionadas a partir de barra chata com medidas de 150 x 19,05 x 3,18 mm (comprimento x largura x espessura) revestidas com uma mistura de poliamida nas proporções de 100/0, 85/15 e 75/25 de poliamida virgem e reciclada, respectivamente. Antes da aplicação, as

chapas foram lixadas com escovas de aço circular para esmeril com fio de 0,3 mm e polidas manualmente com lixa d'água número #200 para reduzir as impurezas do aço e melhorar a aderência da poliamida. Não foram utilizados adesivos na preparação da superfície para o revestimento.

Para a aplicação do revestimento, as placas foram aquecidas no processo de indução magnética, em uma máquina com bobina refrigerada à água, por 30 segundos a uma potência de 50 W. A Figura 12 apresenta o equipamento utilizado para o aquecimento e o revestimento das peças. Os equipamentos pertencem a *NFP Automotive*.

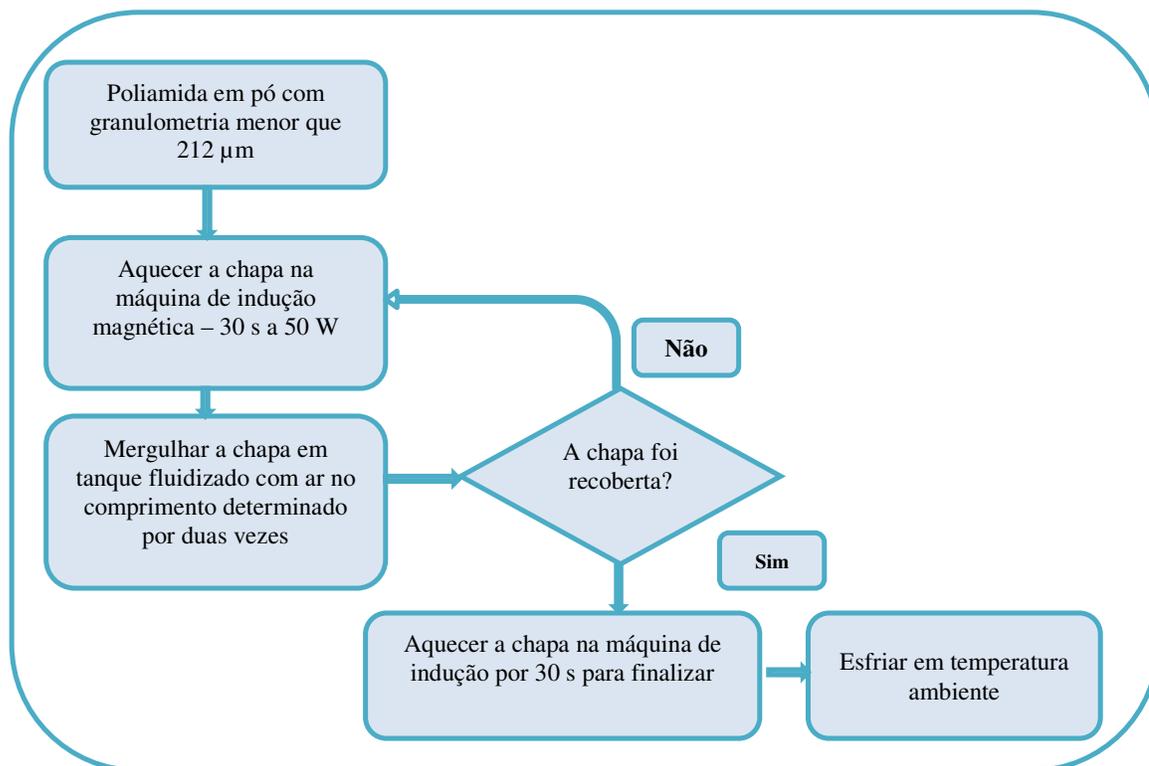
Figura 12 – Equipamentos utilizados para o revestimento das chapas com poliamida



Legenda: (a) Máquina de indução magnética para aquecimento; (b) tanque com Poliamida fluidizado.
Fonte: o autor, 2018.

Imediatamente após o aquecimento, as peças foram banhadas intermitentemente em um tanque com o pó da poliamida fluidizado no comprimento total de 115 mm. Esta medida é o comprimento útil dos testes de desgaste. As peças foram resfriadas naturalmente em temperatura ambiente. Antes de cada teste, as amostras foram cortadas em serra de bancada para o tamanho de 115 mm. As amostras foram caracterizadas quanto a sua rugosidade e a sua dureza. Além disso, foram limpas com álcool para evitar que alguma substância não desejada interfira no resultado dos testes e pesadas para a análise de variação de massa. A Figura 13 apresenta o fluxograma do processo de revestimento.

Figura 13 - Fluxograma do processo de revestimento das chapas com poliamida



Fonte: o autor, 2018.

As amostras foram analisadas quanto a sua dureza com um durômetro Shore D da marca *Bareiss Prüfgerateau*[®], pertencente à Fundação Centro Universitário da Zona Oeste (UEZO). Para todas as amostras foram feitas três medições no centro da peça.

A rugosidade média (*Ra*) do revestimento de poliamida foi obtida através Rugosímetro SJ-210 da *Mitutoyo*[®] pertencente ao Laboratório de Corrosão (LabCor) do IPRJ. Para cada amostra foram feitas três medições em pontos diferentes no sentido de comprimento das peças.

Para verificar a aderência do revestimento no metal foi utilizado um teste simples indicado por um fabricante de revestimento para metais a base de PA11. Segundo o catálogo de especificações técnicas da *Capanyl*[®] obtido *online*³, para determinação da aderência do revestimento ao metal deve-se abrir dois sulcos paralelos a uma distância de 10 mm, com uma ferramenta cortante e mais um sulco perpendicular aos dois primeiros. Com a mesma ferramenta de corte deve-se penetrar neste último sulco, progredindo ao nível da chapa metálica entre os dois sulcos paralelos, para se obter uma lingueta de revestimento que deve

³ Catálogo disponível em <http://www.capanyl.com.br>

ser puxada de forma a se tentar separar o revestimento do metal. A classificação dos resultados é dada pelo fornecedor como:

- a) Classe 4: não é possível separar a camada de revestimento do metal;
- b) Classe 3: a camada de revestimento separa-se irregularmente, mas mantém-se ligada na totalidade em pelo menos 50% da sua superfície;
- c) Classe 2: a camada de revestimento separa-se regularmente, porém a força empregada para arrancá-la é grande e situa-se no limite da resistência do revestimento (o revestimento se rompe);
- d) Classe 1: a camada de revestimento separa-se da superfície com facilidade, mesmo com pouca força empregada (a ligação é fraca);
- e) Classe 0: o revestimento não apresenta qualquer ligação com a superfície (solta com facilidade nos sulcos produzidos).

3.5 Análise por espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho médio foram obtidos em um espectrômetro modelo Frontier, da *Perkin Elmer*[®] do Laboratório de Biomateriais do Instituto Politécnico com o objetivo de verificar uma possível alteração nos picos característicos com o aumento da concentração da PA11 reciclada no material virgem.

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica para a caracterização de polímeros para identificação e/ou determinação de características estruturais dos polímeros, principalmente no que se refere a grupos funcionais e de ligações presentes na amostra.

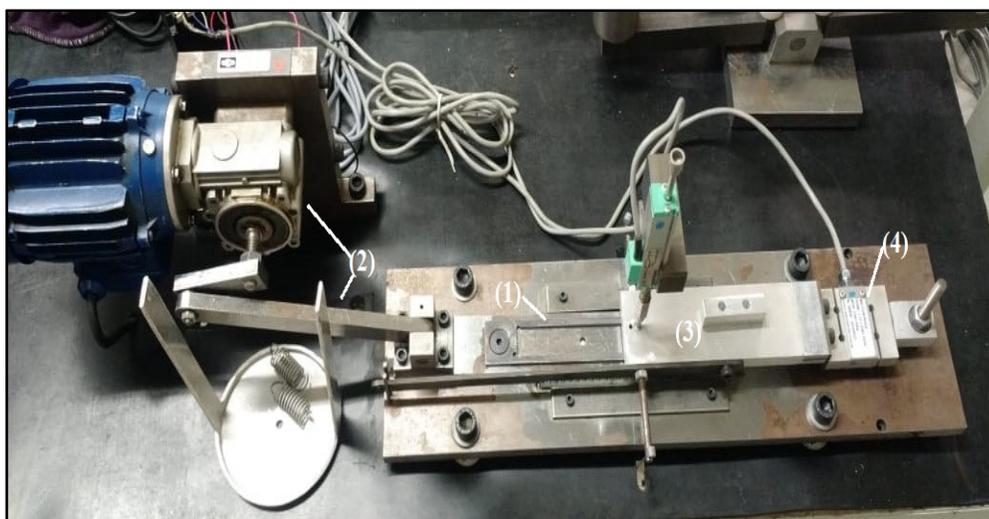
Após o revestimento das chapas com o polímero nas concentrações de 100/0, 85/15 e 75/25 de PA11 virgem e reciclada, respectivamente, uma parte deste revestimento foi descamada do metal e utilizada na análise. O espectro registrado foi obtido com a média de três varreduras para cada amostra, com posições diferentes. Foram 64 varreduras consecutivas, com resolução de 4 cm^{-1} na faixa de trabalho de 4000 a 700 cm^{-1} e velocidade de varredura de $0,2\text{ cm/s}$. Um acessório de refletância total atenuada (ATR) foi utilizado para permitir o uso de amostras sólidas como é o caso do revestimento de PA11.

Os espectros foram analisados através do programa *OriginPro*[®] 8.5.

3.6 Teste de desgaste

O equipamento utilizado para o teste de desgaste por deslizamento foi desenvolvido pela empresa *NFP Automotive* com objetivo de simular os esforços sofridos por um sistema deslizante utilizado em um dos seus produtos. A Figura 14 apresenta uma foto do equipamento.

Figura 14 - Equipamento para simulação de desgaste desenvolvido pela empresa *NFP Automotive*.



Legenda: (1) - Carro mecânico; (2) - Motor acoplado ao redutor ligado ao carro mecânico através de uma haste articulada; (3) - Base de alumínio; (4) - Célula de carga.
Fonte: o autor, 2018.

O mecanismo é composto por um carro mecânico, que possui uma base de aço disposta sobre rolamentos lineares e ligada a um motor acoplado a um redutor através de uma haste articulada. A base do carro possui uma abertura para acomodação da chapa revestida com a poliamida para teste. Sobre a amostra disposta no carrinho é posicionado um pino de aço como contracorpo confeccionado em Aço SAE 1020 no formato de um pino com diâmetro de 10 mm com superfície plana, sem filetes ou chanfros nas bordas, que é mantido em posição através de uma base de alumínio ligada a uma célula de carga modelo CSA-10 kg (marca *MK Controle*®), que, por sua vez, é sustentada por um rolamento tipo rótula em uma base de aço. A Figura 15 apresenta a forma do pino.

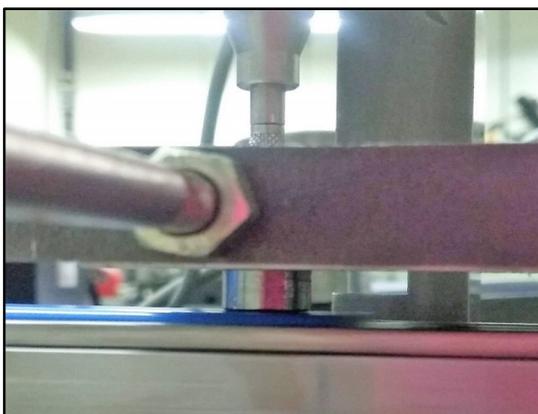
Figura 15 - Contracorpo metálico utilizado no teste de simulação de desgaste



Fonte: o autor, 2018.

O equipamento conta ainda com um apalpador com ponta esférica modelo PY-2-C-025 (marca *Gefran*[®]) para verificar o desalinhamento vertical da amostra em relação a um referencial calibrado antes dos testes. A Figura 16 mostra o posicionamento do pino sobre a amostra revestida com PA11.

Figura 16 - Pino de aço posicionado sobre a placa de poliamida do equipamento de simulação de desgaste desenvolvido pela empresa *NFP Automotive*



Fonte: o autor, 2018.

A base de alumínio que posiciona o pino dispõe de um suporte para pesos calibrados dispostos de forma que o pino imponha uma tensão sobre a amostra e a força de deslizamento entre os dois possa ser registrada pela célula de carga. A Figura 17 apresenta este suporte.

Figura 17 - Suporte para peso do equipamento de simulação de desgaste desenvolvido pela empresa *NFP Automotive*



Fonte: o autor, 2018.

O motor utilizado possui rotação de 1660 rpm e está acoplado a um redutor com razão de 1/30. O tempo de teste foi estipulado em 3 horas. A tensão aplicada foi de aproximadamente 49 N, obtida através de pesos calibrados acoplados ao carro mecânico que somavam 5 Kg. Foram testadas quatro amostras de cada concentração divididas em duas etapas. Foram utilizados dois valores de Ra do contracorpo diferentes, sendo um valor de rugosidade menor que $0,3 \mu\text{m}$, ou seja, menor que o valor de rugosidade do revestimento de poliamida que é em torno de $0,70 \mu\text{m}$; e um valor de rugosidade maior que $1 \mu\text{m}$, ou seja, maior que o valor de rugosidade do revestimento de poliamida.

Os dados foram obtidos através do sistema de aquisição de dados para monitoração e registro de sinais, modelo AC112X/AC116X, em interface com o computador através do programa *AqDados 7.2* da *Lynx*[®]. Os dados obtidos foram analisados através do programa *AqDAnalysis* da *Lynx*[®] e posteriormente foram plotados pelo programa *OriginPro*[®] 8.5. Os programas *AqDados 7.2* e *AqDAnalysis* da *Lynx*[®] são de propriedade da *NFP Automotive*.

A massa dos corpos de prova foram medidas antes e após os testes em balança analítica de alta precisão, pertencente ao laboratório de metrologia da empresa *NFP Automotive*. Os dados registrados foram utilizados para calcular o coeficiente de desgaste de cada material.

A microscopia das placas após o teste de rugosidade foram obtidas no Microscópio Ótico pertencente ao LabCor/IPRJ. Novamente para cada amostra foram feitas três análises em pontos diferentes no sentido de comprimento das peças sendo uma no centro e uma em cada ponta.

4 RESULTADO E DISCUSSÃO

Neste item serão comentadas as condições pré-teste das amostras e sua caracterização, além de serem discutidos os resultados dos ensaios realizados.

4.1 Processo de reciclagem e moagem da PA11

A poliamida utilizada como revestimento pela empresa *NFP Automotive* é uma poliamida obtida a partir de matéria-prima renovável e de origem vegetal. Porém, a usinagem do revestimento gera resíduos em forma de fitas muito finas e esses resíduos têm como destino final o aterro sanitário da cidade de Nova Friburgo. Por ser um polímero termoplástico, a reciclagem mecânica da poliamida é possível e possibilita a reutilização deste material nobre com alto valor de mercado.

A PA11 virgem foi analisada quanto à granulometria através de peneiras catalogadas com abertura de malha de 170, 115 e 65 Mesh (90, 125 e 212 μm). Na peneira com abertura de 212 μm o pó passou em sua totalidade e na peneira de 90 μm ele ficou retido. As peneiras foram manipuladas manualmente, sem a ajuda de vibrador.

O processo aplicado na reciclagem da PA11 foi realizado conforme o programado. A massa fundida da PA11 reciclada foi moída para uma granulometria próxima a do material virgem em três etapas. Na primeira moagem, no granulador industrial da empresa *Union*, a massa fundida se transformou em grânulos. Toda a massa pôde ser moída neste processo, porém a granulometria obtida não foi à adequada para o processo de revestimento.

O moinho de bolas foi utilizado em uma segunda etapa. Os grânulos obtidos na primeira moagem foram transferidos para o moinho de bolas e este foi mantido trabalhando por 14 dias. O moinho foi aberto a cada dois dias e o material foi retirado e peneirado com uma peneira de cozinha. O pó que não passou pela peneira foi devolvido para o moinho. Ao final deste período todo o material foi retirado independente da sua granulometria.

O moinho de bolas se mostrou ineficiente. O material ficou com a aparência de amassado e moeu muito pouco. A massa total que passou pela peneira de cozinha foi cerca de 14 % da massa total introduzida no moinho. Desses 14 % apenas 30 % ficou na granulometria desejada. Este rendimento foi calculado avaliando-se a massa antes e após cada etapa de

moagem. A Figura 18 nos mostra como ficou a poliamida reciclada quando o moinho foi aberto pela última vez.

Figura 18 – Aparência da poliamida reciclada após o processo de moagem no moinho de bolas



Fonte: o autor, 2018.

Na terceira etapa foi utilizado um equipamento laboratorial próprio para moagem de polímeros e dois equipamentos domésticos como alternativa para a moagem: um liquidificador e um miniprocessador.

O moinho laboratorial segregou o material com peneira de 30 Mesh, 600 μm de abertura. Este resíduo foi peneirado primeiro com a peneira de cozinha e após foi peneirado com a peneira de 65 Mesh. O material que não passou foi separado para ser moído nos equipamentos domésticos. O rendimento deste equipamento foi bom. Em apenas uma passagem pelo moinho foi possível moer o material introduzido praticamente todo, apenas 5 % não foi moído. Deste material que passou pela peneira de 30 Mesh, cerca de 30 % de pó ficou na granulometria desejada (menor que 212 μm).

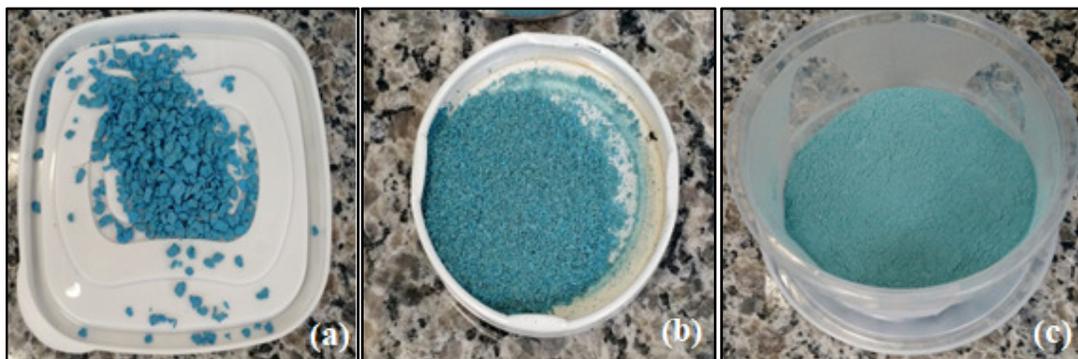
O pó obtido nos moinhos de bola e de faca que não passaram na peneira granulométrica de 65 Mesh foi “batido” no liquidificador e no miniprocessador. Estes equipamentos foram utilizados como alternativa ao moinho de facas laboratorial, pois não havia disponibilidade de utilizar o moinho para moagem completa do material necessário para todos os testes. Os equipamentos domésticos conseguiram moer o material com granulometria próxima à granulométrica do material virgem.

A técnica de revestimento *Fluid Bed* necessita de um material com uma faixa de distribuição granulométrica relativamente estreita para minimizarmos o risco de surgimento

de poros no revestimento (LEONG *et al.*, 1999). Desta forma, a micronização do material a uma granulometria próxima ao material virgem foi necessária para evitar este comportamento.

O procedimento para moagem do resíduo nos equipamentos domésticos foi semelhante. Para cada 3 minutos “batendo” o material, o equipamento descansava por 10 minutos. A Figura 19 apresenta a PA11 reciclada em diferentes granulometrias.

Figura 19 – Aparência da granulometria da PA11 reciclada



Legenda: (a) grânulos obtidos no moinho de facas industrial; (b) pó maior que 1 mm separados na peneira de cozinha obtidos no moinho de facas laboratorial; e (c) pó menor que 212 μm separados com a peneira de 65 Mesh.

Fonte: o autor, 2018.

Durante a moagem da PA11 reciclada observamos que o material retinha o calor absorvido com o processo por um tempo relativamente alto. Mesmo após 10 minutos de descanso o pó permanecia quente ao toque. Assim, o pó utilizado na moagem era segregado para resfriar e uma nova quantidade de pó era colocada no equipamento. Esse tempo de espera mostrou-se necessário, pois esse aquecimento sobrecarregava o equipamento fazendo, inclusive, com que o liquidificador parasse de funcionar.

Outro ponto observado durante a moagem da PA11 diz respeito à aderência do pó moído aos equipamentos. O pó de PA11 virgem escoava com facilidade quando solto. Já o pó da PA11 reciclada ia aderindo-se as superfícies por onde ele passava. Este comportamento é interessante, pois facilitaria a aderência do pó à chapa no processo de revestimento. Alguns estudos apontam que mudanças na estrutura cristalina do polímero podem facilitar o comportamento de aderência do polímero (GAY e LEIBLER, 1999).

O moinho de facas é o equipamento mais indicado para moagem de polímeros. Existem no mercado diversos modelos com capacidade para moer PA11 na granulométrica necessária. Os resultados obtidos com o equipamento laboratorial foram os mais satisfatórios.

4.2 Análise térmica

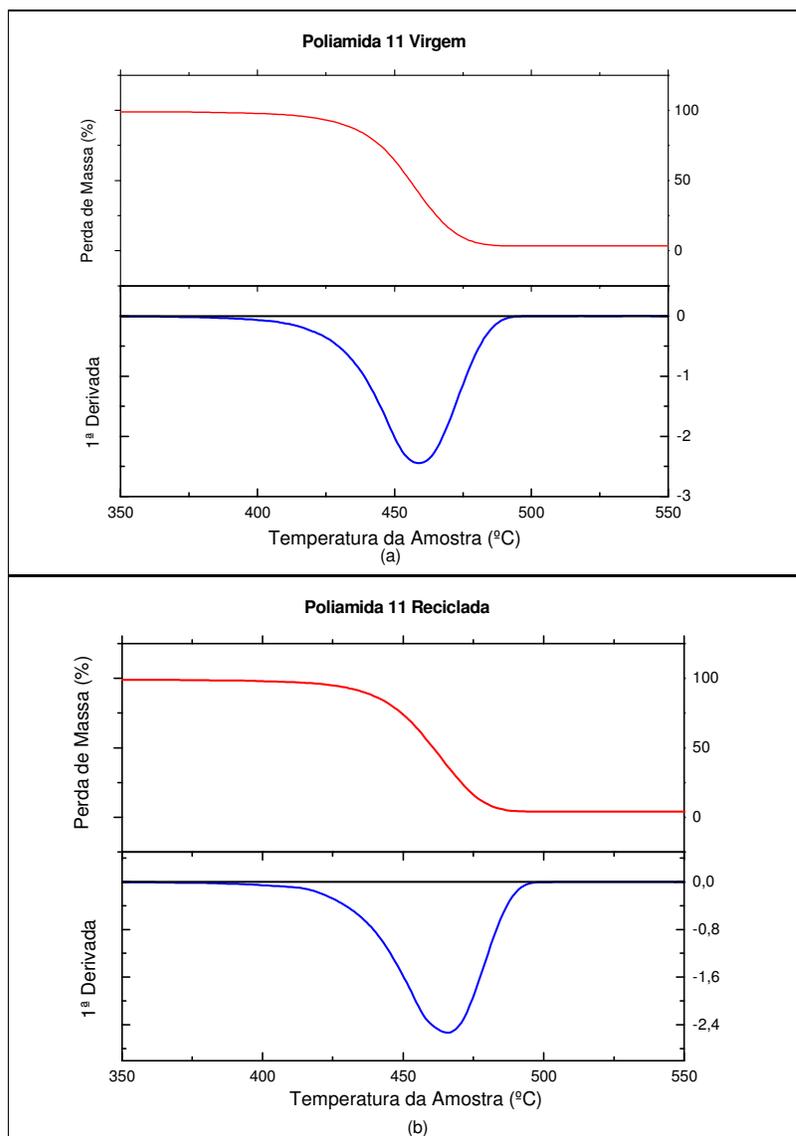
O estudo do comportamento térmico de um polímero é utilizado para identificarmos o seu comportamento após um processamento e a melhor forma de utilização deste material. A simulação do aquecimento do material até o seu estado fundido e posterior resfriamento controlado nos permite obter dados que podem indicar uma transformação no seu estado cristalino, além de uma possível degradação da PA11 durante o seu processamento.

4.2.1 Temperatura de Degradação, Fusão e Cristalização da PA11

A análise termogravimétrica (TG) nos permite identificar a Temperatura de Degradação (T_{deg}) de um polímero, assim como a presença de outras substâncias que podem comprometer as propriedades do material.

Como podemos observar na Figura 20, as curvas de DTG das poliamidas virgem e reciclada indicam apenas um pico aproximadamente no mesmo ponto de temperatura, 459 °C para a PA11 virgem e 466 °C para a PA11 reciclada. Acima de 500 °C uma pequena quantidade de massa, em torno de 2 %, permanece nas duas amostras testadas, o que pode indicar a presença do pigmento azul do polímero após a temperatura de degradação da poliamida, pois ao final da análise térmica, o cadinho utilizado permaneceu azul mesmo quando submetido a temperaturas superiores a 800 °C. Dados da literatura indicam uma temperatura de degradação da poliamida 11 em torno de 450 °C (SCHINDLER *et al.*, 2017).

Figura 20 - Curvas para análise de degradação TG e DTG



Legenda: (a) PA11 virgem e (b) PA11 reciclada.

Nota: Taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min em atmosfera de Nitrogênio.

Fonte: o autor, 2018.

A curva de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi utilizada para a identificação das Temperaturas de Fusão (T_m) e de Cristalização (T_c). Os resultados são encontrados na Tabela 3 e os gráficos são encontrados no Apêndice A.

Segundo Domingos (2011), um aumento na T_m e na T_c pode indicar modificações nas interações entre as cadeias causadas pelo envelhecimento do material durante o seu processamento. Este envelhecimento ocorre em virtude de reações químicas oriundas da degradação na estrutura química e da redução da massa molar. A diferença encontrada entre as poliamidas virgem e reciclada foi muito pequena e não deve afetar o comportamento

mecânico do polímero. Os dados obtidos estão compatíveis com os dados fornecidos pelo fabricante e com os dados reportados para outros estudos realizados com a PA11 (LIU *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2006). Não foram encontrados na literatura dados sobre a PA11 reciclada.

Tabela 3 - Resultado da calorimetria diferencial de varredura (DSC) das amostras de PA11 virgem e reciclada

Amostra	T_c (°C)	T_m (°C)	T_{deg} (°C)
<i>PA11 virgem</i>	158	185	459
<i>PA11 reciclada</i>	160	186	466

Nota: Taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min em atmosfera de Nitrogênio.

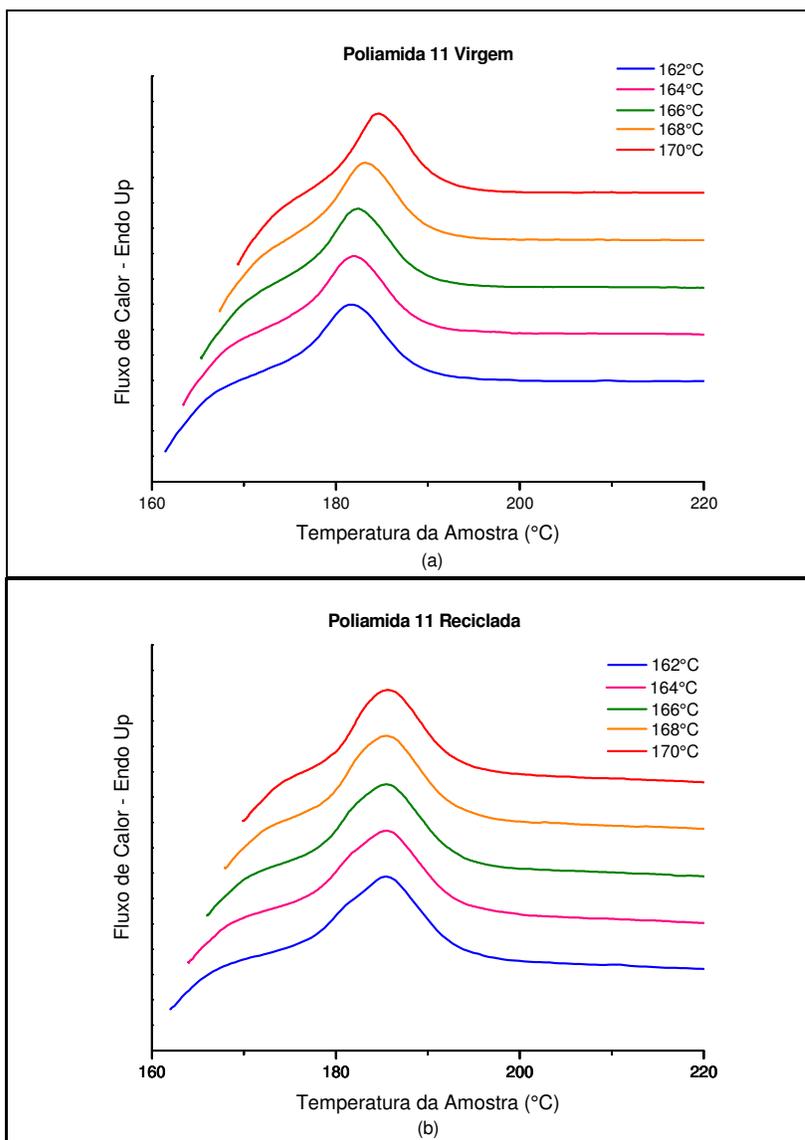
Fonte: o autor, 2018.

A temperatura de Transição Vítreia (T_g) não foi identificada na análise de DSC. Dados da literatura nos indicam que a T_g da PA11 gira em torno de 50 °C (SCHINDLER *et al.*, 2017). Segundo Ionashiro *et al.* (2005), os fatores que influenciam a visualização da T_g são a taxa de aquecimento, além da geometria do cadinho, da atmosfera da câmara e das características da amostra, como peso e forma física. O equipamento utilizado possui temperatura de trabalho entre 30 – 900 °C. A taxa de aquecimento utilizada, de 10 °C/min, não nos permitiu a visualização de uma temperatura tão próxima da temperatura de início de aquecimento devido a limitações do equipamento. Além disso, o cadinho utilizado é aberto com fundo arredondado confeccionado em alumina. Este modelo não é o modelo indicado para avaliação de polímeros. Porém, como esta Dissertação avaliou os resultados comparativamente entre as poliamidas virgem e recicladas, este equipamento pôde ser utilizado.

4.2.2 Estudo da cinética de cristalização isotérmica

As amostras de PA11 virgem e recicladas foram analisadas por DSC e as curvas de Fusão após a cristalização podem ser observadas na Figura 21 para diferentes T_c . A partir dessas curvas foi possível obter os valores de T_m , além dos valores da Entalpia de Fusão Cristalina, ΔH_c . Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 4.

Figura 21 – Curvas de fusão cristalina no processo isotérmico



Legenda: (a) PA11 virgem e (b) PA11 reciclada.

Fonte: o autor, 2018.

A PA11 virgem apresentou picos mais estreitos e menos intenso em relação a PA11 reciclada. Além disso, seus picos se deslocam para a direita com o incremento da temperatura de cristalização. Já para a PA11 reciclada isso não acontece. As Temperaturas de Fusão encontradas são praticamente as mesmas para todas as Temperaturas de Cristalização. O ΔH_c , obtido através da análise da área sob a curva, descrese conforme a Temperatura de Cristalização aumenta para ambas as poliamidas. Os maiores valores de T_m encontrados para a PA reciclada podem ser atribuídos a uma mudança na estrutura formada durante o processo de cristalização (BEATRICE, 2014).

Tabela 4 – Temperaturas de Fusão T_m e Entalpia de Fusão Cristalina, ΔH_c no processo isotérmico

	Tc (°C)	162	164	166	168	170
<i>PA11 virgem</i>	T_m (°C)	181,4	182,0	182,5	183,3	184,7
	ΔH_c (J/g)	21,9	20,2	18,7	17,9	17,2
<i>PA11 Reciclada</i>	Tc (°C)	162	164	166	168	170
	T_m (°C)	185,4	185,5	185,5	185,6	185,7
	ΔH_c (J/g)	29,0	27,2	25,8	24,6	23,1

Fonte: o autor, 2018.

O processo de cristalização é fortemente marcado pela dependência da temperatura. A T_c utilizada interfere diretamente na T_m como podemos observar acima. Assumindo que o grau de cristalinidade ($X(t)$) aumente com o incremento do tempo (t) podemos utilizar a equação de Avrami para analisar o processo de cristalização de um polímero em condições isotérmicas (AVRAMI, 1939).

$$X(t) = 1 - \exp[-kt^n] \quad (1)$$

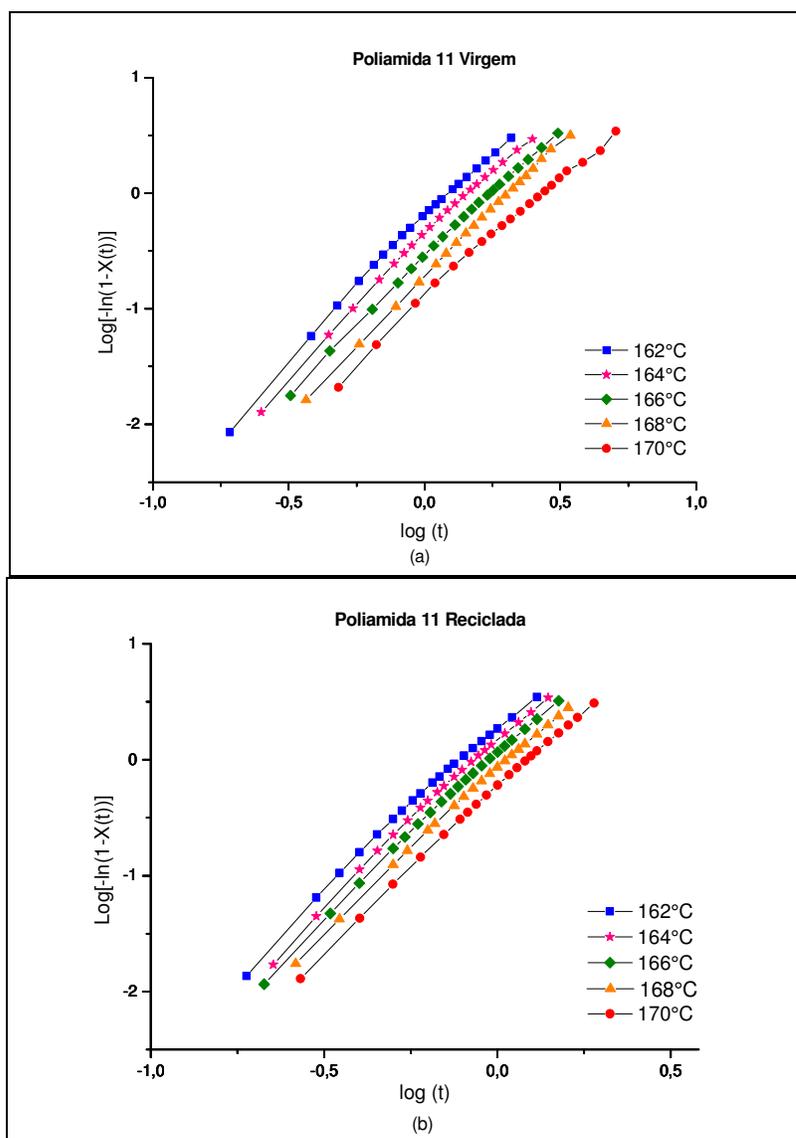
Onde, K é a constante cinética e n é o expoente de Avrami.

O expoente de Avrami, n , é um indicativo do tipo de nucleação envolvida no processo de cristalização e podemos obtê-lo através do gráfico da forma logarítmica da função acima. A inclinação da curva e o seu intercepto indicam respectivamente, n e K .

$$\log[-\ln(1 - X(t))] = n \log t + \log K \quad (2)$$

O processo de cristalização da poliamida é normalmente tratado como um processo em dois estágios. A Figura 22 apresenta os gráficos log-log para as duas poliamidas estudadas. As curvas do gráfico log-log se apresentam de forma mais linear no seu início e tende a uma nova inclinação sutil no final. Este desvio pode ser atribuído à dificuldade em se obter o exato momento em que a cristalização se inicia e também a um possível processo de cristalização secundária conforme foi observado por outros autores (LIU *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2006; WAN *et al.*, 2012).

Figura 22 – Gráfico $\log[-\ln(1-X(t))]$ versus $\log t$ no processo isotérmico



Legenda: (a) PA11 virgem e (b) PA11 reciclada
 Fonte: o autor, 2018.

Para determinar os valores da constante cinética K e do expoente de Avrami n foram descartados os dois primeiros pontos iniciais, que correspondem a menos de 5 % de cristalização e foram utilizados os pontos até cerca de 50 % de cristalização. A Tabela 5 mostra os resultados encontrados para o coeficiente de Avrami. Observa-se que os valores encontrados para n permanecem na faixa entre 2,43 e 2,04 para a PA virgem e na faixa entre 2,88 e 2,82 para a PA reciclada. Os números fracionados podem ser atribuídos a morfologias cristalinas geradas por mecanismos mistos de nucleação e crescimento (BEATRICE, 2014). Esses valores apontam que, segundo o modelo de Avrami, a cristalização da PA11 virgem é

bidimensional e o modelo de cristalização da PA11 reciclada é uma mistura de bi e tridimensional (MANDELKERN, 2004).

O tempo de meia vida $t_{1/2}$, que é definido como o tempo necessário para completar 50 % da cristalização, e o $t_{máx}$, que é o tempo necessário para a máxima cristalização uma vez que este tempo corresponde ao ponto em que $dQ(t)/dt = 0$, sendo $dQ(t)$ a taxa de fluxo de calor (LIU *et al.*, 2003), podem ser obtido pelas Equações (3) e (4):

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{1/n} \quad (3)$$

$$t_{máx} = \left(\frac{n-1}{nk}\right)^{1/n} \quad (4)$$

Tabela 5 - Parâmetros de Avrami das poliamidas virgem e reciclada obtidos no processo isotérmico

	Tc (°C)	162	164	166	168	170
<i>PA11 virgem</i>	<i>n</i>	2,43	2,44	2,38	2,42	2,04
	<i>K (min⁻¹)</i>	0,67	0,45	0,29	0,19	0,14
	<i>R²</i>	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
	<i>t_{máx} (min)</i>	0,95	1,11	1,34	1,59	1,90
	<i>t_{1/2} (min)</i>	1,01	1,19	1,45	1,70	2,21
	<i>ΔH (J/g)</i>	7,20	5,37	3,63	1,89	1,08
	<i>X (t_{máx}) (%)</i>	44,53	44,62	43,96	44,36	39,95
	Tc (°C)	162	164	166	168	170
<i>PA11 Reciclada</i>	<i>n</i>	2,88	2,93	2,90	2,82	2,82
	<i>K (min⁻¹)</i>	2,23	1,70	1,27	0,89	0,61
	<i>R²</i>	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
	<i>t_{máx} (min)</i>	0,65	0,72	0,80	0,89	1,02
	<i>t_{1/2} (min)</i>	0,67	0,74	0,81	0,91	1,05
	<i>ΔH (J/g)</i>	12,80	12,22	12,15	11,31	10,32
	<i>X (t_{máx}) (%)</i>	47,96	48,26	48,08	47,53	47,54

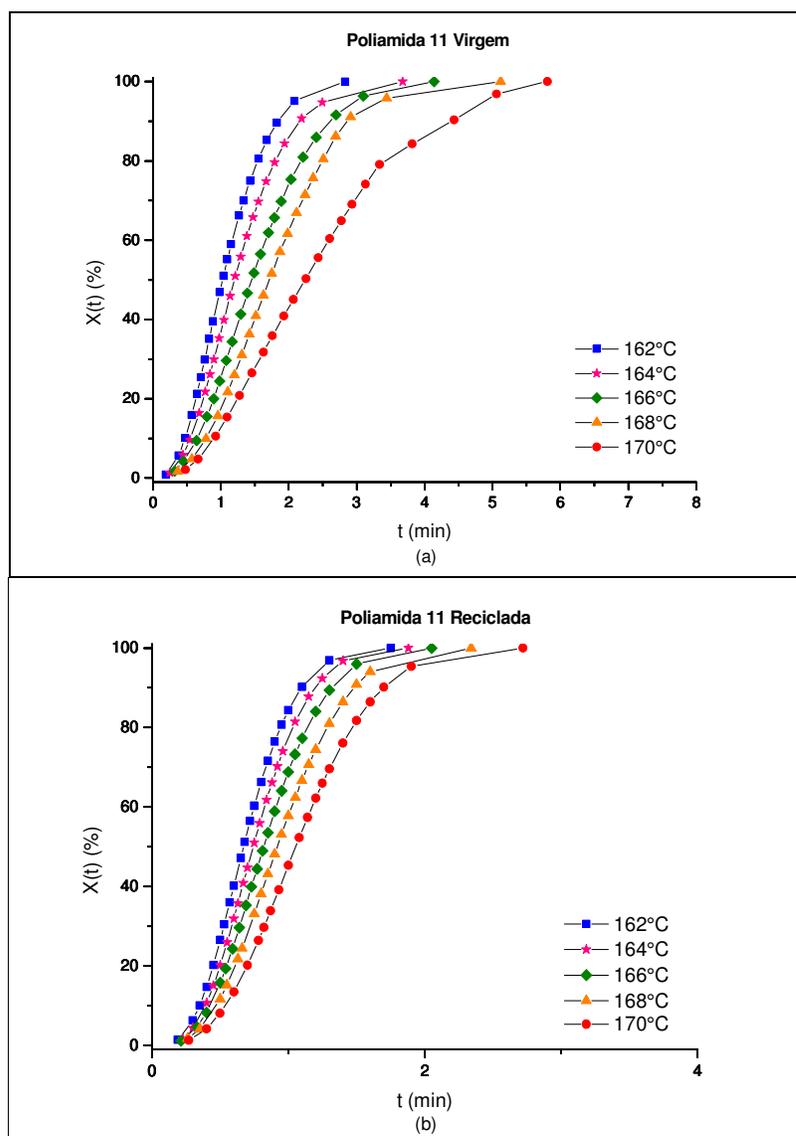
Fonte: o autor, 2018.

A partir das áreas sob as curvas de fluxo de calor em função do tempo, obtidas na análise de DSC durante os ensaios isotérmicos podemos obter os perfis de Cristalinidade Relativa ($X(t)$) em diferentes tempos de cristalização segunda a Equação 5.

$$X(t) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_\infty} \quad (5)$$

onde ΔH_t é a Entalpia de Fusão no instante t e ΔH_∞ é a Entalpia de Fusão máxima no processo de cristalização (ZHANG *et al.*, 2006). A Figura 23 apresenta as curvas sigmóides características para a cristalização isotérmica de polímeros.

Figura 23 - Curva de Cristalinidade relativa $X(t)$ % versus tempo t no processo isotérmico



Legenda: (a) PA11 virgem e (b) PA11 reciclada
Fonte: o autor, 2018.

Este comportamento em forma de ‘S’ das curvas acima foi observado pela primeira vez por Bekkedahl (1935) em seu estudo clássico da borracha natural. As curvas sigmóides se apresentam divididas em três estágios distintos: tempo de indução – intervalo de tempo necessário para transferir uma amostra de polímero de uma temperatura acima da T_m para uma T_c específica; taxa autocatalítica – onde ocorre um aumento significativo da taxa de cristalização; e cauda – onde finalmente ocorre o pseudoequilíbrio.

Conforme já foi visto na Tabela 5, os tempos de $t_{1/2}$ e o $t_{máx}$ obtidos indicam que a PA11 reciclada cristaliza mais rápido que a PA11 virgem. Observe que as curvas se deslocam para a direita com o incremento da temperatura de cristalização. Esta diferença é de 30 a 45 % do tempo de cristalização da PA virgem e aumenta conforme a Temperatura de Cristalização aumenta. A PA reciclada ainda possui um Grau de Cristalinidade, $X(t)$ no $t_{máx}$ um pouco maior que a PA virgem.

Este comportamento pode ser benéfico. O Grau de Cristalinidade desenvolvido está fortemente relacionado às propriedades mecânicas de um polímero. Um incremento no Grau de Cristalinidade pode aumentar a contribuição de propriedades como dureza e resistência à abrasão da poliamida (HARADA e WIEBECK, 2005). A morfologia cristalina de um polímero também tem influência direta sobre suas propriedades mecânicas. Porém, o aumento no valor da T_m apresentado pela PA reciclada também pode indicar que o reciclado reduz sua massa molar durante o processo de reciclagem em comparação à PA11 virgem. Segundo Lin (1983), uma massa molar mais alta pode dificultar o crescimento dos esferulitos, pois faz com que o polímero apresente uma maior dificuldade para se organizar e desenvolver a fase cristalina.

Assim, uma possível degradação da PA11 reciclada ocorrida no processo de moagem pode ter desencadeado perdas nas propriedades físico-químicas do polímero. Segundo Domingos (2011), uma das propriedades afetadas pela degradação durante o processamento é justamente a morfologia cristalina. Porém, um estudo de cinética de degradação seria necessário para afirmar este fato.

4.2.3 Temperatura de Fusão de Equilíbrio

Para a análise do comportamento de cristalização, especialmente para investigar a dependência da temperatura no Grau de Cristalização, podemos utilizar o valor da Temperatura de Fusão de Equilíbrio (T_m^0) que é definida como a temperatura de fusão de um cristal perfeito formado por cadeias de pesos moleculares infinitos (ALAMO *et al.*, 1995).

Hoffman e Weeks (1962) determinaram em seus estudos que a T_m^0 pode ser deduzida através da análise gráfica da T_m observada na análise do DSC contra a T_c utilizada. A relação entre a T_m e a T_c é dada pela Equação:

$$T_m = \frac{T_c}{2\beta} + T_m^0 \left(1 - \frac{1}{2\beta}\right) \quad (6)$$

onde β é um fator de espessura da lamela, que é a relação entre um cristal maduro e um cristal inicial. A Temperatura de Fusão de Equilíbrio é determinada através da extrapolação da equação de reta resultante dos pontos de T_m obtidos para cada T_c até $T_m=T_c$.

Para a PA11 virgem o valor encontrado para T_m^0 foi de 194 °C e para a PA11 reciclada o valor foi de 186 °C (os gráficos utilizados na análise encontram-se no Apêndice B). O valor encontrado por Zhang *et al.* (2006) para a PA11 é de 201 °C, ou seja, maior que os valores encontrados. Para Ma *et al.* (2007) existe uma tendência de que quanto maior o segmento de hidrocarbonetos na unidade de repetição, menor será o valor de T_m^0 . Desta forma, os valores encontrados estariam dentro de um limite aceitável, pois o valor de T_m^0 para a PA1212 reportado na literatura é de 188 °C (LIU *et al.*, 2003).

O T_m^0 da PA11 virgem é maior que o valor da PA11 reciclada. Este comportamento indica que os cristais da PA11 virgem são mais perfeitos que os cristais da PA11 reciclada. Assim, apesar da PA11 reciclada apresentar um valor de $X(t)$ no $t_{m\acute{a}x}$ maior, não significa que a morfologia formada seja a mais adequada.

Várias expressões são utilizadas para verificar a confiabilidade dos resultados obtidos com a equação de Avrami e verificam a possibilidade de se utilizar esta equação para descrever o processo de cristalização isotérmico no estágio primário da PA11 (LIU *et al.*, 1998). Estas expressões foram derivadas da expressão para a taxa absoluta de nucleação em sistemas condensados (TURNBULL e FISHER, 1949).

$$\log G = \log G_0 - \frac{\Delta E^*}{kT_c} - \frac{\Delta F^*}{kT_c} \quad (7)$$

onde G é a taxa de crescimento esferulítico, G_0 é um fator pré-exponencial, k é a constante de Boltzmann, ΔE^* é a energia livre de ativação para transportar um segmento de cadeia da fase amorfa para a fase cristalina e ΔF^* é a energia livre de formação de um núcleo de tamanho crítico.

Para uma T_c próxima da T_m , o termo $\frac{\Delta F^*}{kT_c}$ decresce rapidamente e o seu valor deve ser dominante no Grau de Cristalização. Segundo Jiang *et al.* (2009) este resultado pode ser explicado pela presença de um máximo no comportamento da taxa de crescimento. Assim, como os valores estudados para a T_c estão próximos da T_m , podemos desconsiderar o termo $\frac{\Delta F^*}{kT_c}$ e adaptar a Equação (8) como:

$$\log G = \log G_0 - \frac{\chi T_m^0}{T_c^2 (T_m^0 - T_c)} \quad (8)$$

onde χ é um parâmetro relacionado com o calor de fusão e a energia livre interfacial.

Combinando as equações (1), (4) e (8), Lin (1983) obteve:

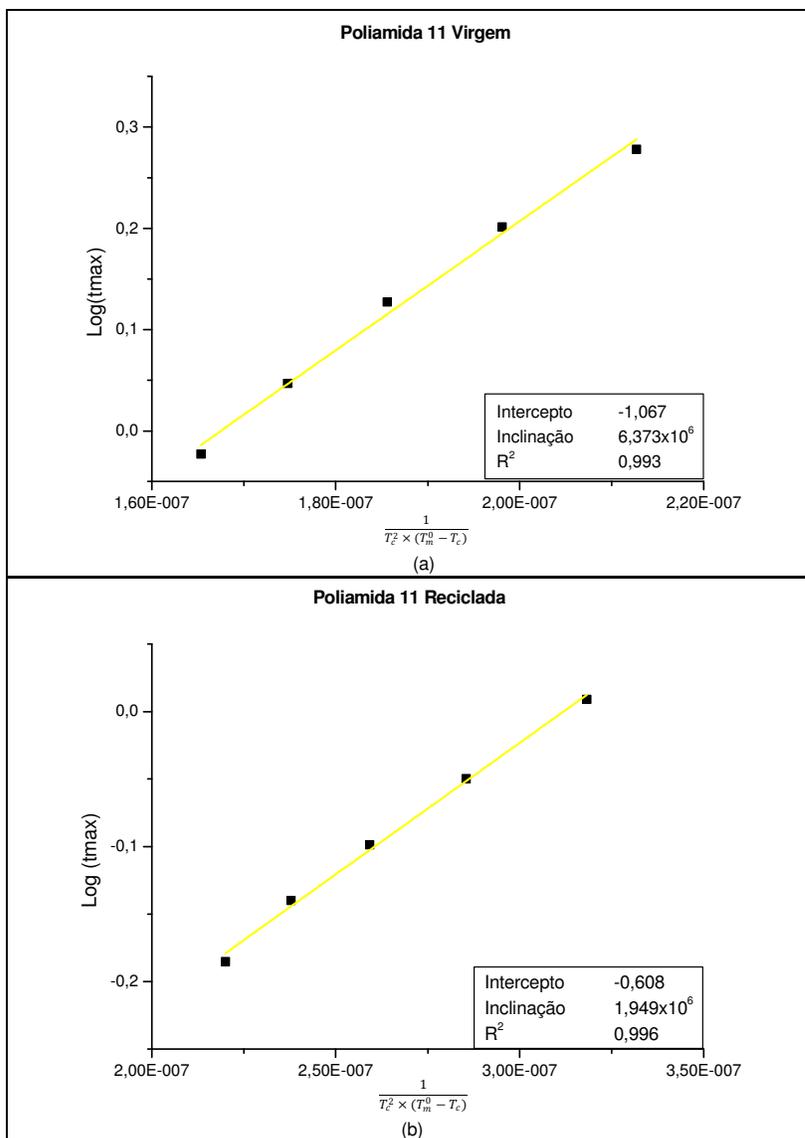
$$\log t_{m\acute{a}x} = B - \frac{C}{2,303 \times T_c^2 \times (T_m^0 - T_c)} \quad (9)$$

onde B e C são constantes.

A Figura 24 apresenta o gráfico do $\log t_{m\acute{a}x}$ versus $\frac{1}{T_c^2 \times (T_m^0 - T_c)}$.

Como podemos observar, o gráfico apresenta uma boa linearidade para ambas as poliamidas estudadas indicando que a equação pode ser utilizada para estudar o comportamento da cinética de cristalização isotérmica e os resultados obtidos podem ser utilizados expressar o comportamento de cristalização das PA11 virgem e reciclada.

Figura 24 – Teste de verificação para o uso da equação de Avrami para descrever o processo de cristalização isotérmico no estágio primário da PA11



Legenda: (a) PA11 virgem e (b) PA11 reciclada
 Fonte: o autor, 2018.

4.2.4 Energia de Ativação no processo isotérmico

O processo de cristalização da PA11 pode ser considerado como termicamente ativado, desta forma, então a constante de cinética K pode ser descrita aproximadamente pela seguinte equação de Arrhenius (CEBE e HONG, 1986):

$$K^{1/n} = k_0 \exp [-\Delta E/RT_c] \quad (10)$$

ou,

$$\frac{1}{n} \ln K = \ln k_0 - \frac{\Delta E}{RT_c} \quad (11)$$

onde k_0 é um fator pré-exponencial, R é a constante universal dos gases e ΔE é a Energia de Ativação de cristalização. Através do gráfico de $\frac{1}{n} \ln K$ versus $\frac{1}{T_c}$ podemos encontrar o valor de ΔE , que é o resultado da inclinação da curva dividido por R , para as poliamidas virgem e reciclada utilizando o valor de K e n encontrado na análise de Avrami (LIU *et al.*, 1998).

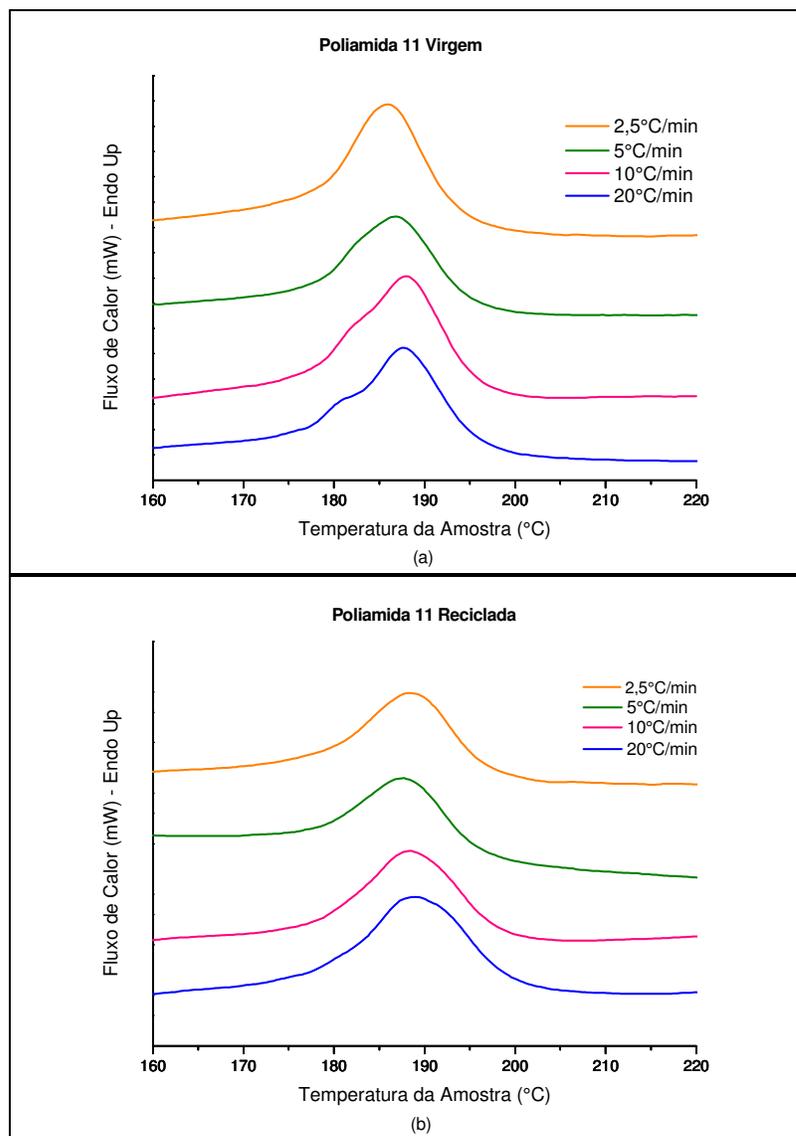
A Energia de Ativação pode ser definida como sendo a energia mínima necessária para que o processo de cristalização ocorra. O valor encontrado para a PA11 virgem foi de -158 kJ/mol. Para a PA11 reciclada foi de -91 kJ/mol. O valor negativo se deve ao fato que o processo de cristalização de um polímero ocorre no resfriamento (os gráficos utilizados na análise encontram-se no Apêndice C).

Desta forma, o processo de cristalização da PA reciclada exige menor energia tornando-se mais "fácil" de ocorrer. Porém, Mandelkern (1999) observou em seus estudos sobre o comportamento de cristalização de polímeros que um maior grau de cristalinidade não significa necessariamente cristais mais perfeitos e que a qualidade dos esferulitos formados alteram as propriedades do material. Esta conclusão está de acordo com os resultados encontrados, pois mesmo apresentando uma $X(t)$ no $t_{máx}$ maior, a PA11 reciclada pode ter gerado cristais menos perfeitos que a PA11 virgem conforme foi observado no cálculo da T_m^0 .

4.2.5 Estudo da cinética de cristalização não isotérmica

Para o estudo da cinética de cristalização sob condições não isotérmicas foram utilizadas cinco taxas de resfriamento (Φ): 2,5; 5; 10; 20 e 40 °C/mim. Para a taxa de 40 °C/min não foi possível observar o final da cristalização, portanto a curva obtida foi desconsiderada e não fez parte dos cálculos desta Dissertação. Na Figura 25 podemos observar as curvas de Fusão após a cristalização para diferentes Φ .

Figura 25 – Curvas de fusão cristalina no processo não isotérmico



Legenda: (a) PA11 virgem e (b) PA11 reciclada.
 Fonte: o autor, 2018.

A PA11 virgem apresentou picos mais estreitos em relação a PA11 reciclada. As temperaturas de fusão encontradas são praticamente as mesmas para ambas as poliamidas. A PA11 virgem apresentou, nas curvas de 20 e 10 °C/min, um pico menor que não é visto nas outras curvas da PA virgem e não é observado para a PA reciclada. Ma *et al.* (2007) também observou este comportamento em seus estudos com PA11. Segundo ele o primeiro pico, ocorrido na temperatura mais baixa, pode ter sido ocasionado pela fusão das pequenas lamelas produzidas por cristalização secundária e o segundo pico pode ter se originado da fusão dos principais cristais formados no processo de cristalização primária. Esse comportamento não

foi observado na corrida isotérmica para ambas as poliamidas. Porém, na cristalização isotérmica observamos que o processo de cristalização da PA11 é composto por dois estágios. A partir das curvas de Fusão após a cristalização podemos obter os valores de T_m e ΔH_c . Os resultados obtidos se encontram na Tabela 6.

Tabela 6 - Temperaturas de Fusão T_m e Entalpia de Fusão Cristalina, ΔH_c no processo não isotérmico

	Φ (°C/min)	2,5	5	10	20
<i>PA11 virgem</i>	T_m (°C)	186,06	186,89	187,98	187,77
	ΔH_c (J/g)	42,21	40,09	43,31	48,52
<i>PA11 Reciclada</i>	Φ (°C/min)	2,5	5	10	20
	T_m (°C)	188,45	187,74	188,27	188,97
	ΔH_c (J/g)	45,64	49,22	40,18	43,96

Fonte: o autor, 2018.

Novamente, assim como no processo isotérmico, os valores de T_m apresentados pela PA11 reciclada foram maiores que a PA11 virgem. O ΔH_c não apresentou um padrão. Enquanto para a PA virgem o maior valor encontrado foi de 48,52 J/g para $\Phi=20$ °C/min, a PA reciclada apresentou o seu maior valor para $\Phi=5$ °C/min ($\Delta H_c=49,22$ J/g).

4.2.6 Equação de Avrami modificada por Jeziorny

Apesar de muitos estudos de cinética serem realizados sob condições isotérmicas, no processamento prático de um polímero, os efeitos apresentados estão relacionados a condições não isotérmicas. Assim como no processo isotérmico, o grau de cristalização é fortemente influenciado pela temperatura. A máxima temperatura de cristalização (ou o tempo) sofre mudanças com as diferentes taxas no processo de cristalização da PA11. Considerando, no estágio inicial da cristalização não isotérmica, a temperatura de cristalização como constante e a taxa de resfriamento (Φ) como constante ou aproximadamente constante, podemos utilizar a equação de Avrami modificada por Jeziorny para calcular os parâmetros da cinética de cristalização (JEZIORNY, 1978).

$$1 - X(t) = \exp[-Z_t t^n] \quad (12)$$

Ou na forma logarítmica:

$$\log\{-\ln[1 - X(t)]\} = n \log t + \log Z_t \quad (13)$$

onde Z_t é uma taxa constante no processo de cristalização.

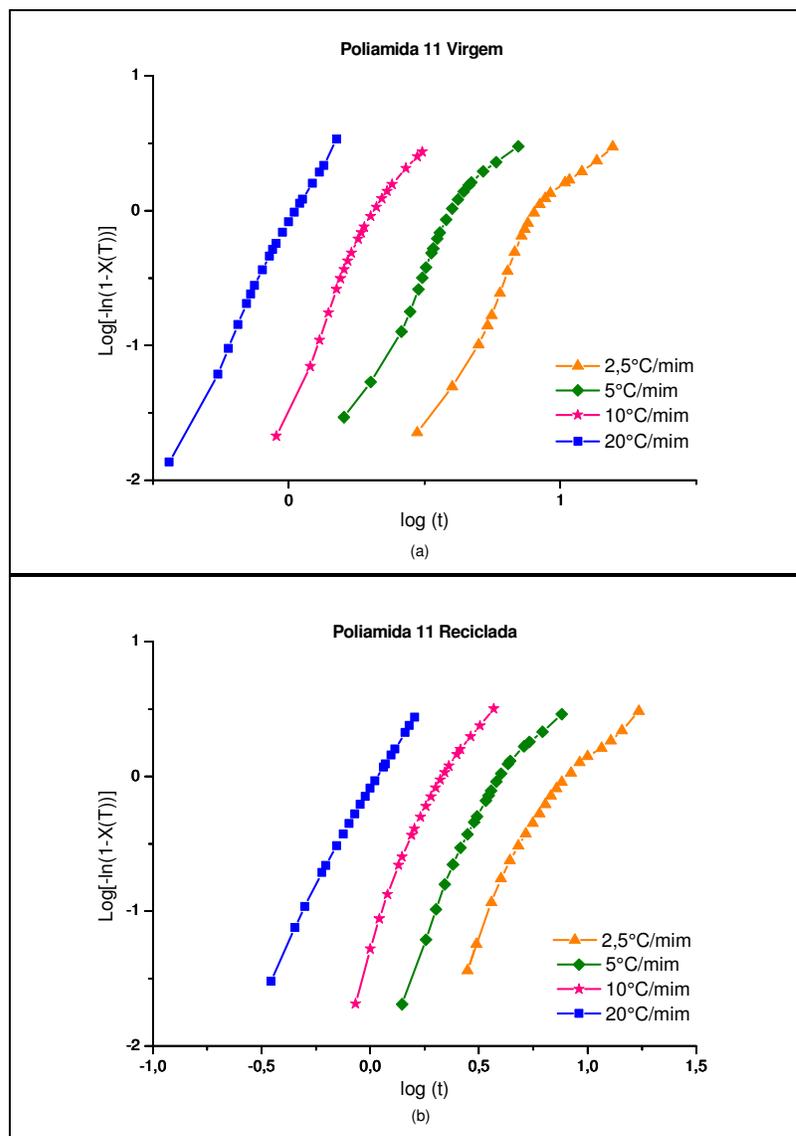
A relação entre a temperatura e o tempo é dada por Liu *et al.* (1998) como:

$$t = \frac{|T_0 - T|}{\phi} \quad (14)$$

onde T_0 é a temperatura inicial onde começa a cristalização (no instante $t = 0$).

Através do gráfico log-log, que está apresentado na Figura 26, podemos obter os valores do expoente do Avrami para as PA11 virgem e reciclada.

Figura 26 - Gráfico $\log[-\ln(1-X(t))]$ versus $\log t$ no processo não isotérmico



Legenda: (a) PA11 virgem e (b) PA11 reciclada
Fonte: o autor, 2018.

Assim como no processo isotérmico as curvas obtidas se dividem em dois estágios. Desconsiderando o primeiro ponto, que corresponde a menos de 5 % de $X(t)$, tem-se uma linha reta até aproximadamente 60 % de $X(t)$. Após este ponto, a curva sofre uma inclinação. Este resultado confirma a existência de uma cristalização secundária já verificada no processo isotérmico. Na curva da taxa de 20 °C/mim esta inclinação é muito pequena, sendo quase imperceptível em ambas as poliamidas. Nesta curva, a dificuldade de se obter o ponto exato do início e fim da cristalização interfere muito no resultado final.

Os valores obtidos com o gráfico log-log estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros de Avrami das poliamidas virgem e reciclada obtidos no processo não isotérmico

	Φ (°C/min)	Primeiro estágio				Segundo estágio			
		2,5	5	10	20	2,5	5	10	20
PA11 virgem	T_c (°C)	166,42	164,52	161,65	155,44	166,42	164,52	161,65	155,44
	n	5,20	5,35	5,33	4,45	1,53	1,84	2,47	3,38
	R^2	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
	Z_t (min ⁻¹)	2,25E-05	7,46E-04	0,03	0,97	0,04	0,09	0,17	0,82
	$t_{m\acute{a}x}$ (min)	7,52	3,70	1,87	0,95	3,83	2,44	1,65	0,96
	$X(t_{m\acute{a}x})$ (%)	55,41	55,64	55,61	53,94	29,20	36,73	44,89	50,56
PA11 Reciclada	Φ (°C/min)	2,5	5	10	20	2,5	5	10	20
	T_c (°C)	172,81	164,81	162,76	157,09	172,81	164,81	162,76	157,09
	n	2,85	3,40	3,89	2,95	1,40	1,61	2,12	2,59
	R^2	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,99	0,99
	Z_t (min ⁻¹)	3,29E-03	0,01	0,06	0,86	0,05	0,11	0,20	0,81
	$t_{m\acute{a}x}$ (min)	6,39	3,43	1,87	0,91	3,30	2,10	1,57	0,90
$X(t_{m\acute{a}x})$ (%)	47,75	50,62	52,42	48,37	24,92	31,55	41,07	45,85	

Fonte: o autor, 2018.

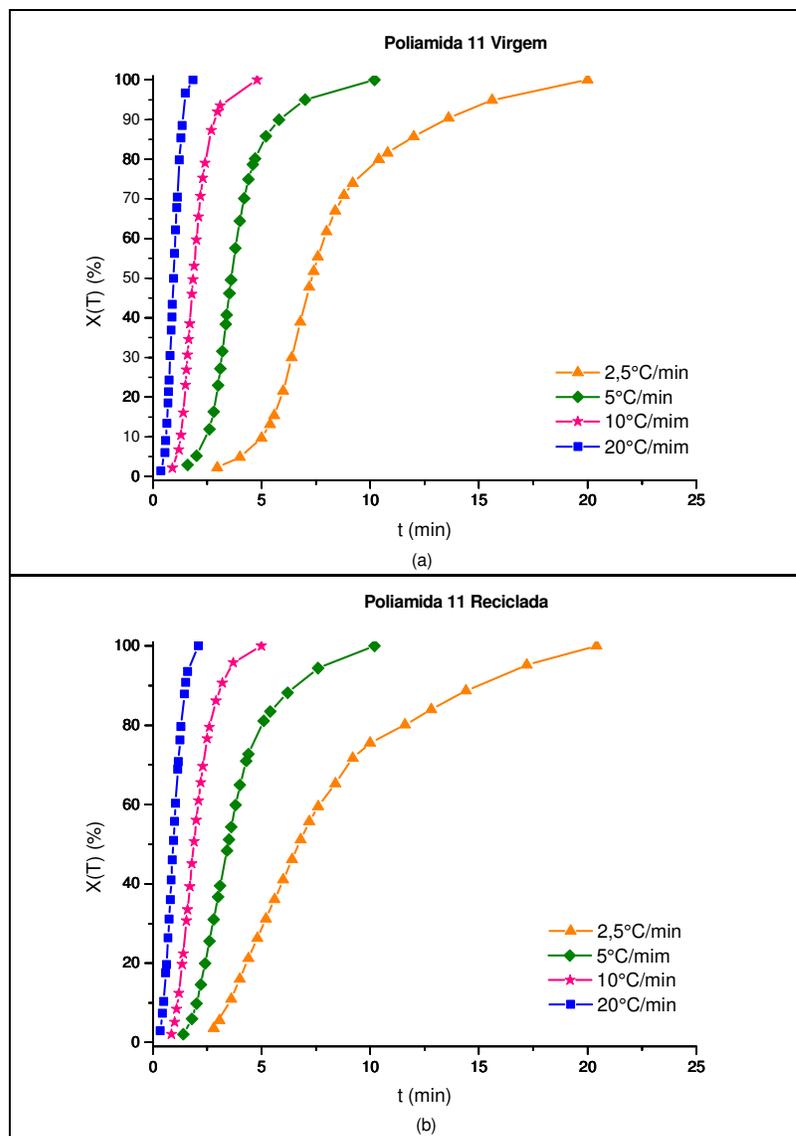
Para o cálculo dos valores, a curva foi analisada em dois estágios. No primeiro, os dois primeiros pontos foram descartados, assim como no processo isotérmico, e foram analisados apenas os próximos oitos pontos, que correspondem a aproximadamente 50 % de cristalização. No segundo estágio foram analisados os últimos oitos pontos, que se encontram acima de 60 % de cristalização.

No processo não isotérmico o $t_{m\acute{a}x}$ obtido indica que a PA11 virgem cristaliza mais rápido que a PA11 reciclada, o contrário do que foi encontrado no processo isotérmico. Porém, este fato acontece somente na menor taxa de resfriamento e a diferença encontrada é menor que no processo isotérmico, cerca de 15 %.

A PA11 reciclada também apresentou um grau de cristalinidade, $X(t)$ no $t_{m\acute{a}x}$ um pouco menor que a PA virgem. No processo isotérmico este comportamento foi o contrário. Entretanto, os valores foram comparados para as mesmas temperaturas de cristalização. No processo não isotérmico, as T_c encontradas diferem entre as poliamidas, sendo maior para a PA reciclada.

Na Figura 27 estão apresentadas as cristalinidades relativas, $X(t)$ %, em diferentes tempos de cristalização no processo não isotérmico e na Figura 28 podemos ver a forma reversa da sigmoide, em função da temperatura.

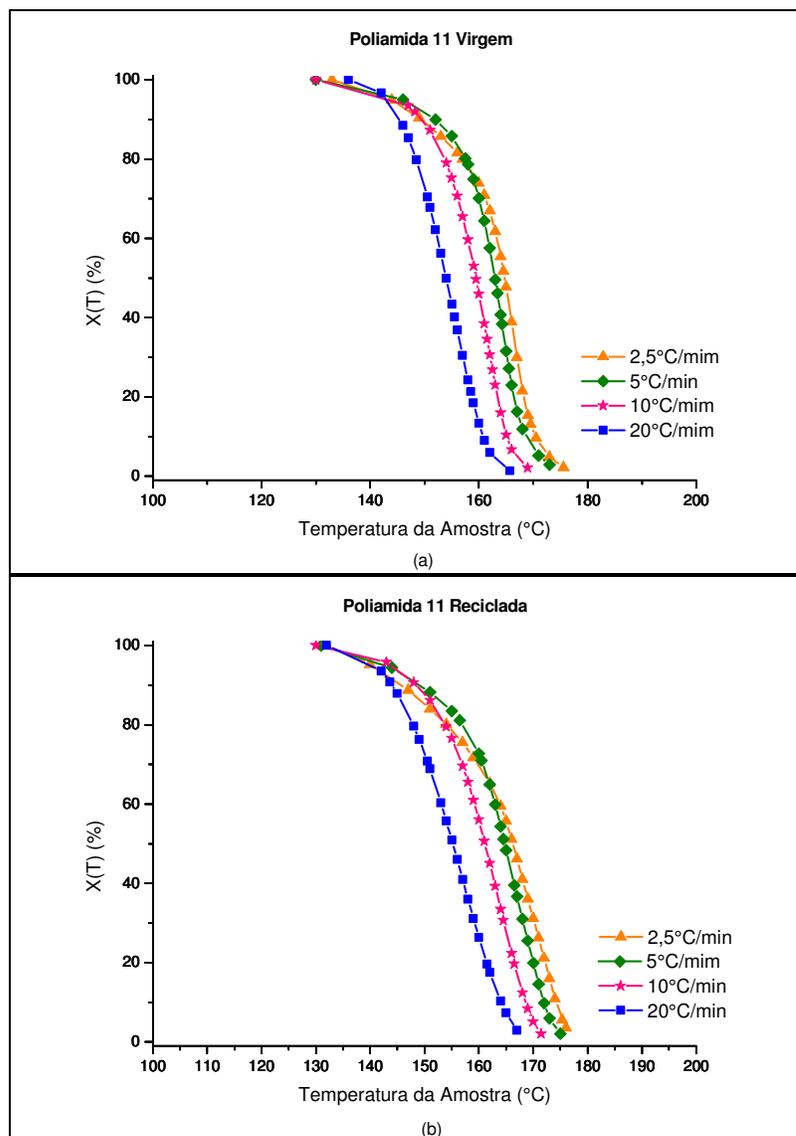
Figura 27 - Curva de Cristalinidade relativa $X(t)$ % versus tempo t no processo não isotérmico



Legenda: (a) PA11 virgem e (b) PA11 reciclada.

Fonte: o autor, 2018.

Figura 28 - Curva de Cristalinidade relativa $X(t)$ % versus temperatura T no processo não isotérmico



Legenda: (a) PA11 virgem e (b) PA11 reciclada
 Fonte: o autor, 2018.

A T_c diminui com o aumento de Φ . Na PA reciclada, a T_c é maior que na PA virgem para Φ igual a 2,5 °C/min. Nas outras taxas, os valores permanecem parecidos. O expoente de Avrami encontrado no primeiro estágio para a PA11 virgem ficou entre 4,45 a 5,35. No segundo estágio, o valor ficou entre 1,53 a 3,38. Este comportamento está compatível com o comportamento encontrado por Liu *et al.*, (1998). Segundo o autor, no primeiro estágio o modelo de nucleação é mais complicado que no processo isotérmico. Já no segundo estágio, os valores de n tendem a serem menores devido ao impacto e à aglomeração dos esferulitos. Assim, o modo de cristalização se torna mais simples.

O expoente de Avrami encontrado no primeiro estágio para a PA11 reciclada ficou entre 2,85 a 3,89. No segundo estágio, o valor ficou entre 1,40 a 2,59. Aqui não temos uma diferença muito grande entre os dois estágios. No primeiro estágio, o modelo de nucleação é semelhante ao processo isotérmico. No segundo estágio o modo de cristalização também é mais simples. Assim como observado no processo isotérmico, o maior valor de $X(t)$ foi encontrada no processo não isotérmico para uma T_c em torno de 164 °C para ambas as poliamidas no primeiro estágio. Essa temperatura foi encontrada na taxa de 5 °C/mim. A Tabela 8 apresenta os valores de ΔH_f .

Tabela 8 – Entalpia de Fusão ΔH_f das poliamidas virgem e reciclada obtidas no processo não isotérmico

<i>PA11 virgem</i>	Φ (°C/min)	2,5	5	10	20
	ΔH_f (J/g)	40,65	35,61	38,34	23,05
<i>PA11 Reciclada</i>	Φ (°C/min)	2,5	5	10	20
	ΔH_f (J/g)	46,40	35,71	30,24	23,32

Fonte: o autor, 2018.

A Entalpia de Fusão ΔH_f é maior para a PA11 reciclada. Isso também aconteceu no processo isotérmico. Os valores encontrados reduzem conforme se aumenta a taxa de resfriamento. A equação de Avrami modificada por Jeziorny considera T_c e Φ como constantes. Porém, os resultados nos indicaram que a taxa de resfriamento interfere significativamente nos parâmetros encontrados. A simplificação utilizada por Jeziorny talvez não seja a mais adequada para descrever o processo de cristalização não isotérmico da poliamida estudada.

4.2.7 Análise de Ozawa do processo de cinética de cristalização não isotérmica

Considerando o efeito da taxa de resfriamento na cristalização, Ozawa (1971), modificou a Equação (11) para o processo não isotérmico:

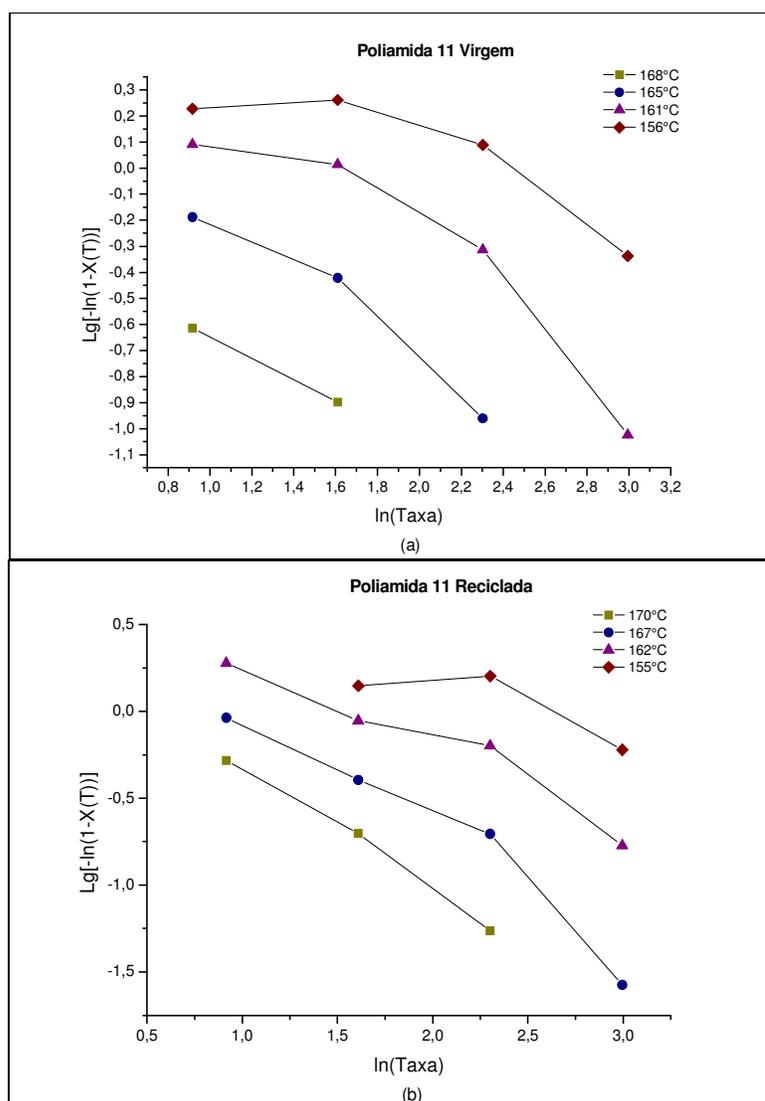
$$1 - C(T) = \exp[-K(T)/\phi^m] \quad (15)$$

Ou na forma logarítmica:

$$\log\{-\ln[1 - C(T)]\} = -m \log \phi + \log K(T) \quad (16)$$

onde $C(T)$ é a cristalinidade relativa, m é expoente de Ozawa, e $K(T)$ é a constante do grau de cristalização cinética. Quando plotamos o gráfico de $\log\{-\ln[1 - C(T)]\}$ versus $\log \phi$ para diferentes temperaturas esperamos encontrar uma série de linhas retas. A Figura 29 apresenta as curvas obtidas.

Figura 29 - Gráfico de $\log[-\ln(1-C(T))]$ versus $\log\Phi$ no processo não isotérmico segundo Ozawa



Legenda: (a) PA11 virgem e (b) PA11 reciclada.

Fonte: o autor, 2018.

Os resultados obtidos não correspondem à linhas retas. Desta forma, a equação de Ozawa falha ao descrever o processo não isotérmico de cristalização da PA11. Este resultado também foi obtido por outros autores em seus estudos com (LIU *et al.*, 2003; MA *et al.*, 2007).

4.2.8 Combinação da equação de Avrami e da equação de Ozawa segundo Mo

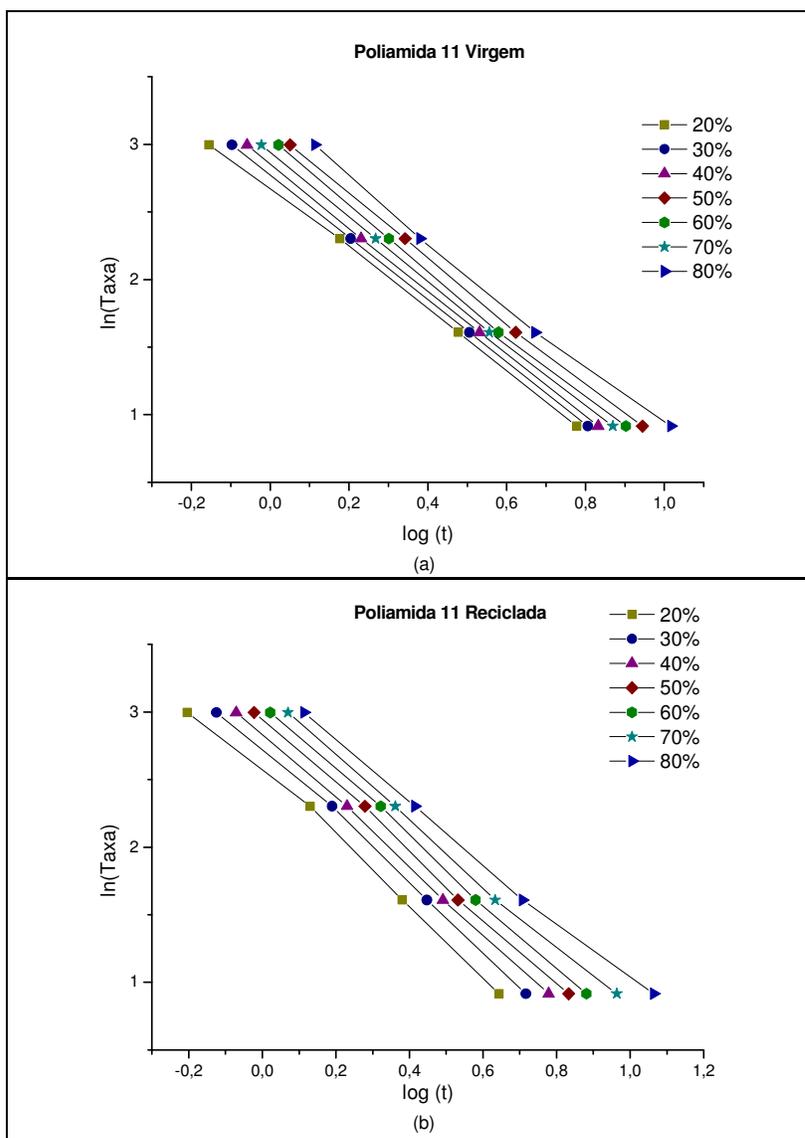
Buscando alternativas para a falha da equação de Ozawa em descrever o processo não isotérmico das poliamidas, Mo apresentou em alguns dos seus estudos (LIU *et al.*, 1998; ZHANG *et al.*, 2001; JIANG *et al.*, 2009), uma nova alternativa. Ele combinou as Equações (13) e (16). Desta forma, foi obtida a seguinte Equação:

$$\log \phi = \log F(T) - a \log t \quad (17)$$

onde $F(T) = \left[\frac{K(T)}{Z_t}\right]^{1/m}$ e $a = n/m$. O valor $F(T)$ tem um significado físico e prático definido e é o valor da taxa de resfriamento que deve ser escolhido em um tempo de cristalização unitário quando o sistema medido atinge um certo $X(t)$.

A Figura 30 apresenta o gráfico de $\log \phi$ versus $\log t$ de acordo com a equação modificada de Ozawa.

Figura 30 - Gráfico de $\log \Phi$ versus $\log t$ no processo não isotérmico segundo Mo



Legenda: (a) PA11 virgem e (b) PA11 reciclada.

Fonte: o autor, 2018.

Todos os valores obtidos apresentam uma boa linearidade. Assim, a equação de Avrami combinada com a equação de Ozawa pode ser utilizada para calcular os parâmetros de cinética de cristalização da PA11 no processo não isotérmico.

A Tabela 9 apresenta os dados obtidos a partir do gráfico acima.

Tabela 9 - Parâmetros de Mo das poliamidas virgem e reciclada obtidos no processo não isotérmico

	$X(t)\%$	20	30	40	50	60	70	80
PA11 virgem	a	2,23	2,30	2,33	2,34	2,37	2,34	2,30
	$F(T)$	466,61	591,94	710,86	856,81	1057,55	1265,83	1631,35
	$X(t)\%$	20	30	40	50	60	70	80
PA11 Reciclada	a	2,47	2,49	2,47	2,46	2,44	2,34	2,20
	$F(T)$	348,98	525,54	687,73	894,96	1140,50	1394,75	1665,02

Fonte: o autor, 2018.

Pode-se observar que os valores de $F(T)$ aumentam com o incremento de $X(t)$, indicando que a variação Φ tem influencia no processo não isotérmico. Desta forma, uma taxa de resfriamento mais alta deveria ser adotada para se obter um maior grau de cristalização segundo Ma *et al.* (2007). Além disso, para $X(t) \%$ mais baixos, a PA virgem possui um $F(T)$ maior que a PA reciclada. A partir de $X(t) \%$ maior que 50 % esse comportamento se inverte indicando que a PA11 virgem possui um comportamento diferente no primeiro estágio em relação a PA11 reciclada. Este resultado está de acordo com os resultados anteriores que indicaram que a PA11 virgem possui um modelo de cinética de cristalização mais complexo que a PA11 reciclada.

Os valores de a para a PA11 virgem foram menores que os apresentados pela PA11 reciclada. Isso significa, novamente, que o processo de reciclagem da PA11 afetou o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais da PA11.

De uma forma geral, podemos concluir que o comportamento térmico da PA11 reciclada foi alterado em relação ao comportamento da PA11 virgem.

4.2.9 Energia de Ativação no processo não isotérmico

Considerando o processo de cristalização não isotérmico da PA11 influenciado pela taxa de resfriamento (ϕ), Kissinger determinou a Energia de Ativação através da seguinte equação (LIU *et al.*, 1998):

$$\frac{d[\log(\phi/T^{*2})]}{d(\phi/T^*)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad (18)$$

onde R é a constante universal dos gases e ΔE é a energia de ativação de cristalização e T^* é o pico de temperatura. Através do gráfico de $\log(\phi/T^{*2})$ versus $\frac{1}{T^*}$ podemos encontrar o valor de ΔE , que é o resultado da inclinação da curva dividido por R , para as poliamidas virgem e reciclada (LIU *et al.*, 1998).

O valor encontrado para a PA11 virgem foi de -125 kJ/mol. Para a PA11 reciclada foi de -96 kJ/mol. O valor negativo se deve ao fato que o processo de cristalização de um polímero ocorre no resfriamento (os gráficos utilizados na análise encontram-se no Apêndice D).

Os valores encontrados para o processo isotérmico e não isotérmico foram muito próximos. Novamente o processo de cristalização da PA reciclada exige menor energia tornando-se mais "fácil" de ocorrer.

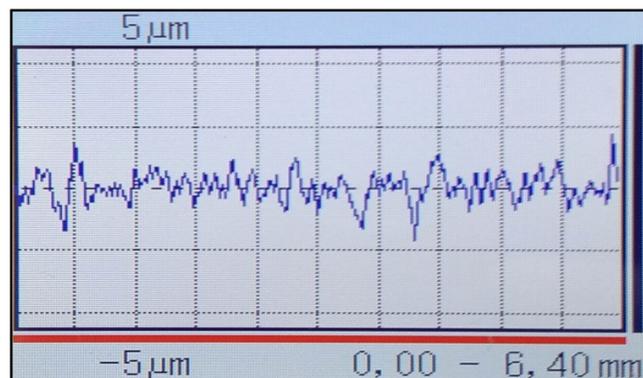
4.3 Preparação e caracterização das amostras

O pó preparado nas concentrações 100/0, 85/15 e 75/25 de PA11 virgem e reciclada, respectivamente, foi utilizado para revestir placas de aço com medidas de 150 x 19,05 x 3,18 mm (comprimento x largura x espessura) no processo de revestimento polimérico conhecido como *Fluid Bed*. O comprimento útil do revestimento foi fixado em 115 mm.

O processo de revestimento das chapas não sofreu alteração com a incorporação da PA11 reciclada à PA11 virgem. Para todas as amostras o procedimento foi realizado aquecendo-se a amostra conforme o fluxograma da Figura 13, ou seja, a incorporação do reciclado não alterou a temperatura de aquecimento da chapa. Também foi utilizada a mesma quantidade de mergulho no tanque para revestir as peças, quatro mergulhos separados por aquecimentos.

O reciclado não interferiu no acabamento das peças. A análise macroscópica do acabamento superficial se manteve dentro do padrão utilizado pela empresa, ou seja, sem poros superficiais, marcas ou falhas para as três concentrações. A Figura 31 apresenta o gráfico do perfil de rugosidade de uma amostra revestida com PA11. As rugosidades médias de todas as amostras e o perfil de rugosidade se mantiveram no mesmo padrão.

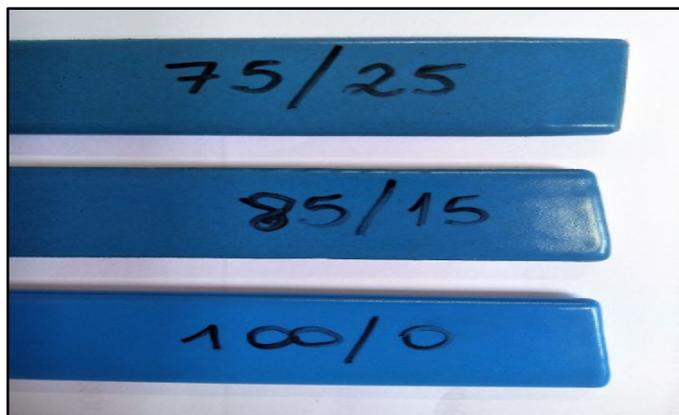
Figura 31 - Perfil de rugosidade da amostra 100-0 #4



Fonte: o autor, 2018.

A coloração das amostras varia com a concentração de reciclado conforme podemos observar na Figura 32. Quanto maior o teor de reciclado, mais escuro fica o revestimento. O azul original do revestimento com apenas material virgem começa a ganhar tons de verde conforme se aumenta o teor de reciclado.

Figura 32 - Chapas metálicas revestidas com poliamida nas concentrações de 100/0, 85/15 e 75/25



Fonte: o autor, 2018.

Segundo De Paoli (2008) em todos os diferentes tipos de processamento, os materiais poliméricos estarão sujeitos a diferentes esforços que poderão causar a degradação. O processo de reciclagem e moagem do material pode estar causando alguma degradação que influenciaria na coloração da PA11. Porém, estudos mais específicos sobre degradação do polímero precisariam ser realizados para confirmar esta teoria.

Depois de revestidas as amostras foram caracterizadas quanto a sua rugosidade média (R_a). Os valores de rugosidade de cada amostra encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de rugosidade média R_a para as amostras ensaiadas

Concentração	# Amostra	Rugosidade 1 [μm]	Rugosidade 2 [μm]	Rugosidade 3 [μm]	Média [μm]	Desvio Padrão
75-25	2	0,61	0,80	0,44	0,62	0,18
75-25	3	0,73	0,82	0,65	0,73	0,09
75-25	4	0,52	0,54	0,60	0,55	0,04
75-25	5	0,42	0,50	0,48	0,47	0,04
85-15	2	0,55	0,83	0,86	0,75	0,17
85-15	3	0,71	0,62	0,74	0,69	0,06
85-15	4	0,60	0,58	0,65	0,61	0,04
85-15	5	0,48	0,49	0,52	0,50	0,02
100-0	1	0,42	0,59	0,59	0,53	0,10
100-0	2	0,69	0,55	0,60	0,61	0,07
100-0	5	0,57	0,63	0,58	0,59	0,03
100-0	4	0,59	0,71	0,60	0,63	0,07

Fonte: o autor, 2018.

A dureza das amostras também foi obtida e os valores se encontram na Tabela 11. Os valores encontrados estão dentro da faixa indicada pelo fabricante como a faixa de dureza do revestimento (70-85 Shore D). A incorporação do reciclado não interfere significativamente nos resultados.

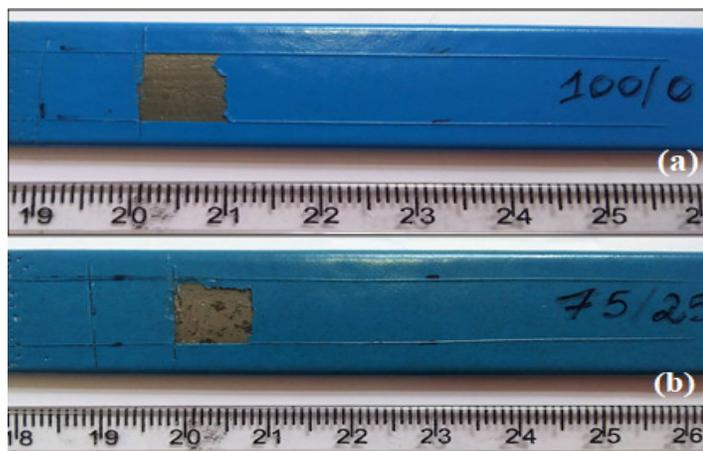
Tabela 11 - Valores de dureza para as amostras ensaiadas

Concentração	# Amostra	Dureza 1	Dureza 2	Dureza 3	Média	Desvio Padrão
75-25	2	72	74	75	73,7	1,53
75-25	3	73	74	73	73,3	0,58
75-25	4	72	71	72	71,7	0,58
75-25	5	70	71	71	70,7	0,58
85-15	2	72	71	72	71,7	0,58
85-15	3	71	70	71	70,7	0,58
85-15	4	74	74	74	74,0	0,00
85-15	5	70	72	72	71,3	1,15
100-0	1	75	74	75	74,7	0,58
100-0	2	74	73	73	73,3	0,58
100-0	5	74	73	75	74,0	1,00
100-0	4	71	73	73	72,3	1,15

Fonte: o autor, 2018.

As peças revestidas foram analisadas quanto à aderência do revestimento no metal conforme indicação do fornecedor. Na Figura 33 podemos observar o comportamento de duas das amostras. Após a abertura dos dois sulcos paralelos a uma distância de 10 mm e do sulco perpendicular aos dois primeiros, uma lingueta de revestimento foi levantada e posicionada para ser arrancada. As peças apresentaram um comportamento similar quanto à aderência nas três concentrações. A camada separou-se regularmente, a força manual empregada para arrancá-la foi relativamente grande, mas a camada manteve-se ligada na sua totalidade em mais 50 % da sua superfície. O material pôde ser classificado como classe 2 (segundo a classificação do fornecedor do material virgem).

Figura 33 - Teste de revestimento conforme indicação do fornecedor



Legenda: (a) Revestimento 100-0 e (b) Revestimento 75-25.

Fonte: o autor, 2018.

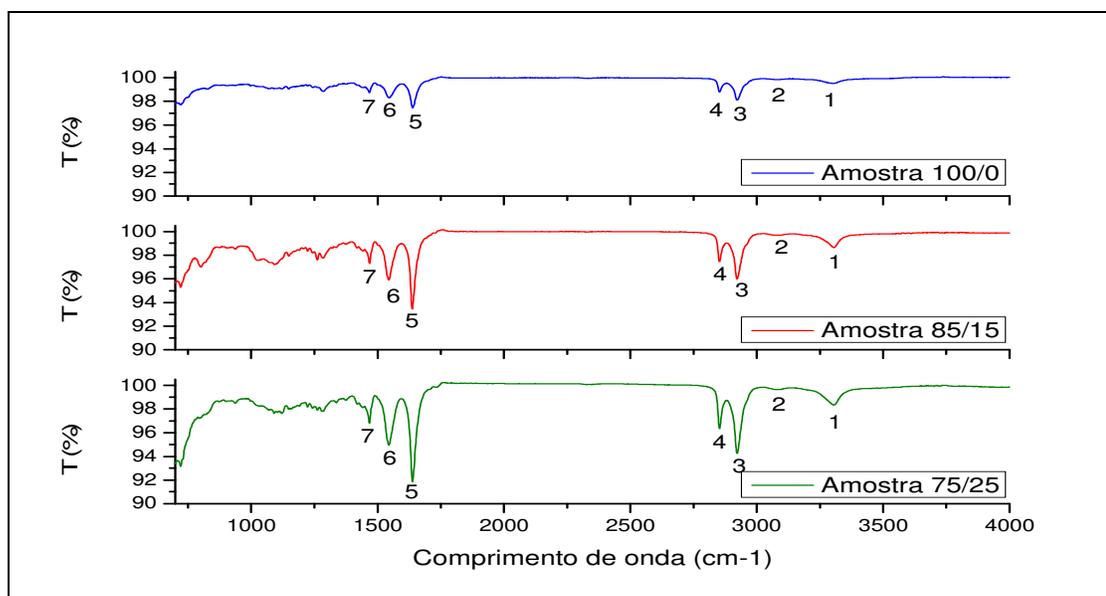
Podemos dizer que a incorporação do reciclado não alterou o comportamento do revestimento neste teste. Os valores de rugosidade se mantiveram no mesmo padrão, assim como os valores da dureza do material. A incorporação do material reciclado ao material virgem não afetaria as propriedades mecânicas do revestimento.

4.4 Análise dos espectros de infravermelho

As amostras obtidas com a descamação do revestimento da chapa metálica foram analisadas por FTIR usando um acessório de espectroscopia de refletância total acentuada

(ATR). O espectro característico está apresentado na Figura 34. Esta técnica nos permite identificar possíveis alterações na composição das amostras provocadas por degradação durante o processamento (FERRY *et al.*, 2017).

Figura 34 - Espectro de infravermelho médio das amostras de revestimento com concentrações de 100/0, 85/15 e 75/25 de PA11 virgem e reciclada respectivamente



Fonte: o autor, 2018.

As bandas no infravermelho médio que caracterizam as poliamidas segundo Serpe (1986) estão relacionadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Espectro de Infravermelho médio das amostras de PA11 virgem e reciclada

<i>Banda</i>	<i>Comprimento de Onda (cm⁻¹)</i>	<i>Atribuições</i>
1	3304 ± 2	Hidrogênio ligado N-H, estiramento
2	3075 ± 2	Harmônico de Amida I e Amida II
3	2923 ± 2	Estiramento assimétrico de CH ₂
4	2853 ± 2	Estiramento simétrico de CH ₂
5	1639 ± 2	Amida I (ν C=O)
6	1546 ± 2	Amida II (ν CN + δ NH)
7	1468 ± 2	δ (CH ₂)

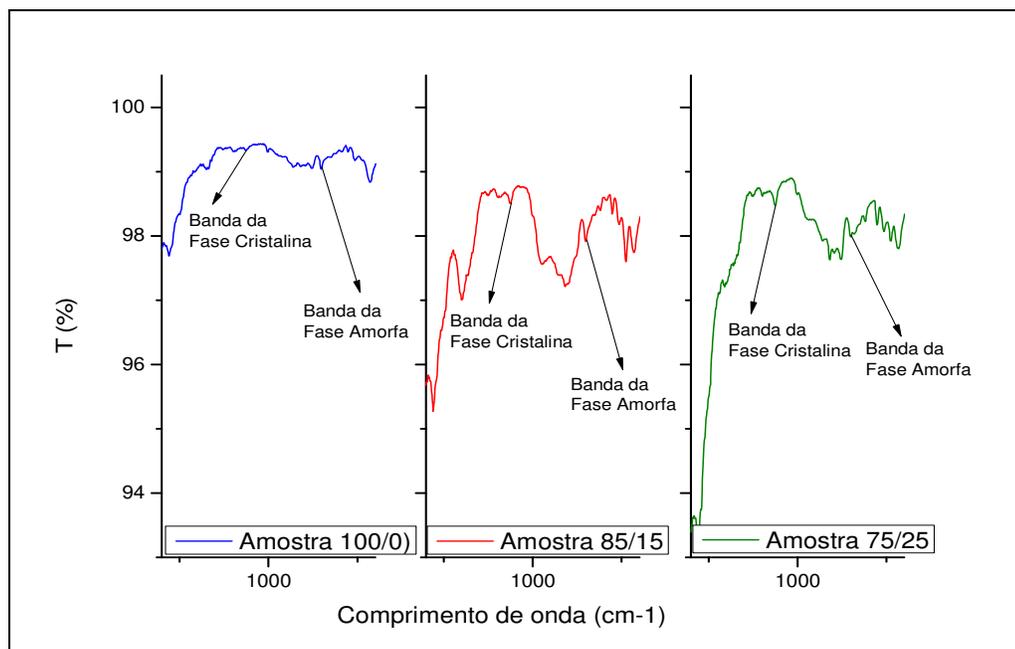
Nota: Valores correspondentes a Figura 34.

Fonte: o autor, 2018.

Como podemos observar nos espectros das três amostras, os picos característicos da PA11 foram encontrados, porém com intensidades diferentes. Essa variação de intensidade pode estar relacionada a diferenças na espessura das amostras. Também não foram observado picos diferentes que poderiam caracterizar a presença de impurezas.

Na PA-11, as bandas em 1161 cm^{-1} e 937 cm^{-1} têm sido atribuídas às regiões amorfas e cristalinas, respectivamente. O acompanhamento da cristalinidade da poliamida pela técnica de ATR, segundo Domingos (2011) é possível analisando as bandas características das fases amorfas e cristalinas. Os dois picos podem ser observados na Figura 35.

Figura 35 - Espectro de infravermelho próximo das amostras de revestimento com concentrações de 100/0, 85/15 e 75/25 de PA11 virgem e reciclada respectivamente



Fonte: o autor, 2018.

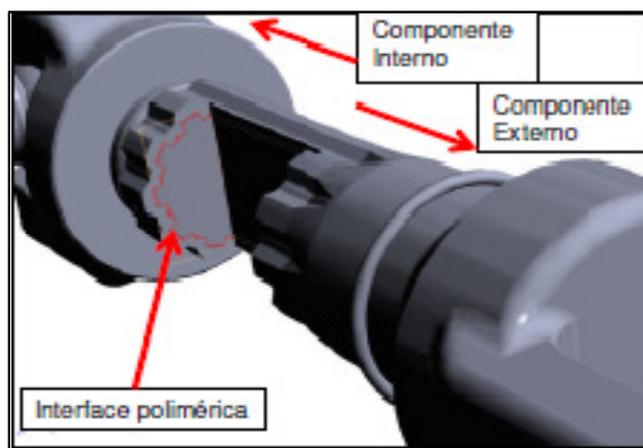
Quando analisamos a intensidade dos picos das amostras de 85/15 e 75/25 observamos um aumento da intensidade do pico na fase cristalina da amostra com maior concentração de reciclado. Este resultado está de acordo com os resultados de cinética de cristalização que indicaram para a PA11 reciclada possui um valor de grau de cristalinidade maior em relação a PA11 virgem.

4.5 Coeficiente de atrito e taxa de desgaste

O estudo de desgaste em polímeros é muito complexo. Muitos fatores estão envolvidos em um sistema tribológico polimérico. Por isso, para estudos nesta área é necessário que os testes reproduzam o ambiente de solitação original da aplicação. Quanto mais próximo do ambiente natural, mas confiáveis são os resultados.

Em um sistema de deslizamento, o movimento entre os componentes internos e externos ocorre no sentido longitudinal. A força de resistência ao atrito ocorre no sentido contrário do movimento. O equipamento desenvolvido pela *NFP Automotive* visa simular esse vai e vem do sistema de deslizamento. A Figura 36 mostra um eixo cardã genérico com indicações do revestimento polimérico e do sentido de movimento do deslizamento.

Figura 36 - Corte parcial de um modelo genérico de eixo cardã



Nota: a direção das setas indica o sentido do movimento.
Fonte: SPRINGER, 2015 – p. 36

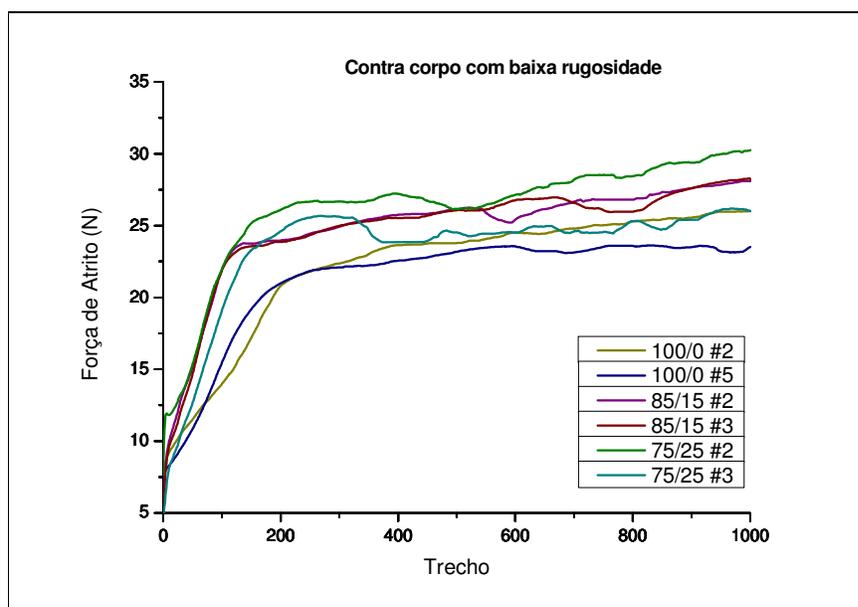
Os testes foram divididos em duas etapas. Na primeira etapa, as amostras foram testadas utilizando-se um contracorpo metálico com rugosidade abaixo da rugosidade do revestimento polimérico. A cada teste, o pino foi polido manualmente com uma lixa d'água muito fina, número #400, para a garantia de uma superfície completamente lisa e com a rugosidade superficial desejada. A rugosidade do pino foi obtida antes de cada teste e o seu peso foi medido antes e após os testes.

Na segunda etapa as amostras foram testadas utilizando um contracorpo metálico com rugosidade superior a rugosidade do revestimento polimérico. A cada teste, o pino foi

novamente polido com uma lixa d'água muito fina, número #400, para a garantia de uma superfície completamente lisa e após foi utilizada uma lixa com tamanho de grão maior para criar a rugosidade superficial desejada. Novamente os pinos foram pesados antes e após os testes e a rugosidade do contracorpo foi levantada ante dos testes.

O comportamento da força de atrito F_a durante o teste utilizando o contracorpo com rugosidade abaixo da rugosidade das chapas de poliamidas pode ser verificado na Figura 37.

Figura 37 - Força de atrito F_a registrada ao longo do teste de desgaste para as amostras testadas com o contracorpo de baixa rugosidade

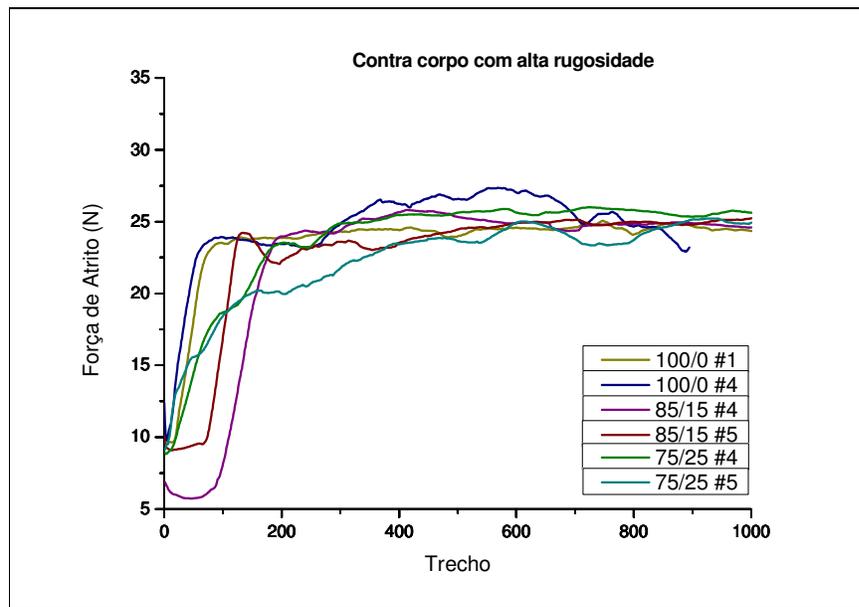


Fonte: o autor, 2018.

Como podemos observar para todas as amostras ensaiadas a força de atrito aumenta significativamente até atingir um patamar de estabilidade. Os valores foram coletados pelo programa *ApqDados*[®] ao longo do teste a cada 0,2 segundos.

O comportamento da força de atrito F_a durante o teste utilizando o contracorpo com rugosidade acima da rugosidade das chapas de poliamidas pode ser verificado na Figura 38.

Figura 38 - Força de atrito F_a registrada ao longo do teste de desgaste para as amostras testadas com o contracorpo de alta rugosidade



Fonte: o autor, 2018.

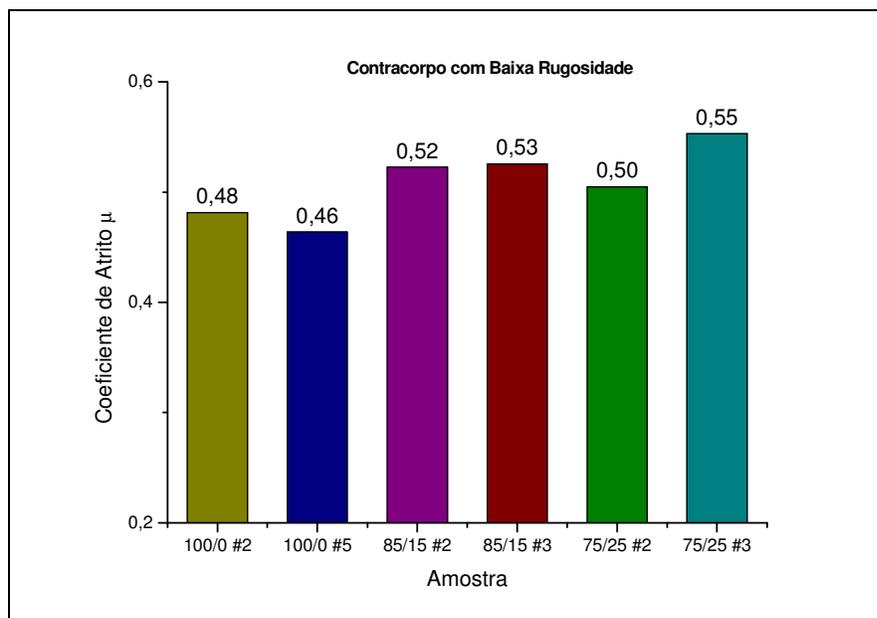
O coeficiente de atrito μ pode ser estimado pela Equação 19:

$$\mu = \frac{F_a}{F_N} \quad (19)$$

onde F_a é força de atrito desenvolvida entre duas superfícies em contato e F_N é o carregamento em movimento relativo.

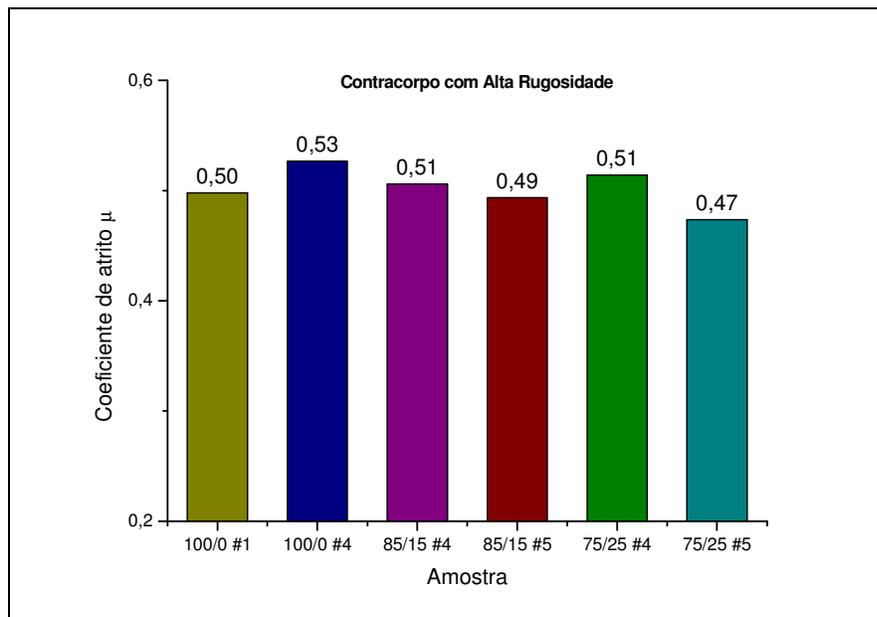
Os valores de coeficiente de atrito foram calculados com a média dos valores de força de atrito F_a encontrados nos testes com o contracorpo com baixa e alta rugosidade nos trechos entre 200 e 800. Os valores encontrados para μ estão apresentados na Figura 39 e 40.

Figura 39 - Valores de Coeficiente de Atrito μ das amostras testadas com o contracorpo de baixa rugosidade



Fonte: o autor, 2018.

Figura 40 - Valores de Coeficiente de Atrito μ das amostras testadas com o contracorpo de alta rugosidade



Fonte: o autor, 2018.

Com o contracorpo de baixa rugosidade, as amostras com concentração de 85/15 apresentaram a maior similaridade entre os valores, ao contrário das amostras com

concentração 75/25 que apresentaram a maior diferença. Com o contracampo de alta rugosidade as amostras não mudaram muito seus valores em relação ao teste com baixa rugosidade. As amostras com concentração 85/15 e 75/25 diminuíram seus valores de coeficiente de atrito e as amostras com concentração de 100/0 aumentaram seus valores.

Os resultados encontrados não são conclusivos para afirmar se o coeficiente de atrito foi ou não afetado pela adição do reciclado ao material virgem. A variação entre as amostras é muito pequena e não apresentou um padrão. O coeficiente de atrito é fortemente influenciado pelas variáveis do teste de desgaste. Mudanças na rugosidade e na carga podem elevar seu valor. Além disso, os valores apresentados para o coeficiente de atrito dependem fortemente da configuração do deslizamento, principalmente devido às diferenças na execução. Samyn *et al.* (2007) realizaram estudos com diferentes polímeros em dois tribômetros padrão diferentes - cilindro-na-placa (COP) e bloco-no-anel (BOR).

Os resultados encontrados indicaram que a rigidez do contato que resultou da deformação elástica das amostras provocada pelo aumento da área de contato estática interferiu no coeficiente de atrito. A carga aplicada é igual para todos os testes, porém a área de contato entre o corpo de prova e as amostras não é igual. As medidas na variação da altura medida pelo apalpador posicionado acima do pino no carrinho do equipamento de teste confirmam este resultado.

Para os estudos de desgaste das amostras revestidas com poliamida as massas pré e pós-teste das amostras foram medidas e os resultados foram utilizados para calcular o volume desgastado ΔV e o coeficiente de desgaste W . Para cálculo do volume desgastado dividiu-se a variação da massa Δm pela densidade da poliamida estudada ρ (valor fornecido pelo fabricante).

$$\Delta V = \frac{\Delta m}{\rho} \quad (20)$$

O coeficiente de desgaste W foi determinado dividindo o volume desgastado ΔV pela força normal aplicada F_N e pela distância percorrida L :

$$W = \frac{\Delta V}{F_N * L} \quad (21)$$

Os resultados obtidos na primeira etapa de teste, realizados com contracorpo com rugosidade menor que a rugosidade das chapas revestidas com PA, estão apresentados na Tabela 13 e 14.

Tabela 13 - Valores de rugosidade do contracorpo metálico

Concentração	# Amostra	Perda de Massa [g]	Rugosidade [μm]
<i>100-0</i>	2	0,000	0,09
<i>100-0</i>	5	0,000	0,20
<i>85-15</i>	2	0,000	0,11
<i>85-15</i>	3	0,000	0,10
<i>75-25</i>	2	0,001	0,10
<i>75-25</i>	3	0,000	0,21

Fonte: o autor, 2018.

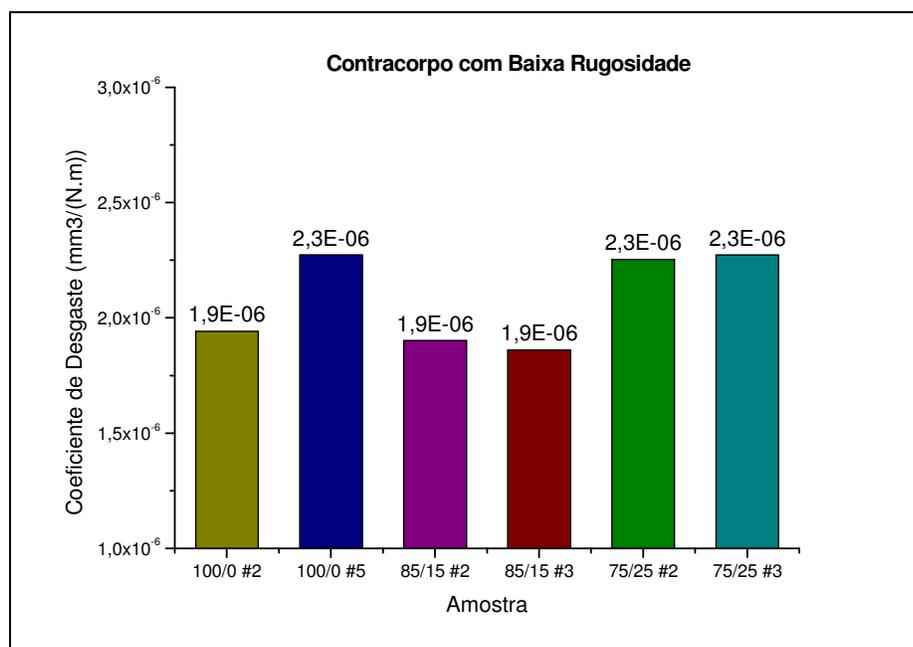
Tabela 14 - Valores obtidos no teste de desgaste com contracorpo com baixa rugosidade

Concentração	# Amostra	Massa pré-teste [g]	Massa pós-teste [g]	Massa Perdida [g]	Volume desgastado [mm^3]	Coefficiente de Desgaste [$\text{mm}^3/(\text{N.m})$]
<i>100-0</i>	2	57,9324	57,9230	0,0094	9,0385	8,21E-05
<i>100-0</i>	5	58,2710	58,2600	0,0110	10,5769	9,60E-05
<i>85-15</i>	2	58,1378	58,1286	0,0092	8,8462	8,03E-05
<i>85-15</i>	3	56,0140	56,0050	0,0090	8,6538	7,86E-05
<i>75-25</i>	2	54,7653	54,7544	0,0109	10,4808	9,52E-05
<i>75-25</i>	3	55,0350	55,0240	0,0110	10,5769	9,60E-05

Fonte: o autor, 2018.

Na Figura 41 podemos observar que a variação do coeficiente de desgaste é muito pequena entre as amostras utilizadas na primeira etapa do teste. As amostras com concentração 100/0 apresentaram uma maior variação do coeficiente de desgaste entre si do que as amostras 85/15 e 75/15.

Figura 41 - Valores de Coeficiente de Desgaste W apresentados nos teste com contracorpo com baixa rugosidade



Fonte: o autor, 2018.

Na segunda etapa dos testes, com o contracorpo com rugosidade maior que a rugosidade do revestimento, as amostras com concentração 100/0 apresentaram os maiores valores de desgaste em relação as outras concentrações. Os resultados encontram-se nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15 - Valores de rugosidade do contracorpo metálico

Concentração	# Amostra	Perda de Massa [g]	Rugosidade [Ra]
100-0	1	0,000	1,60
100-0	4	0,002	1,80
85-15	4	0,001	1,20
85-15	5	-0,001	1,60
75-25	4	0,001	1,50
75-25	5	0,001	1,62

Fonte: o autor, 2018.

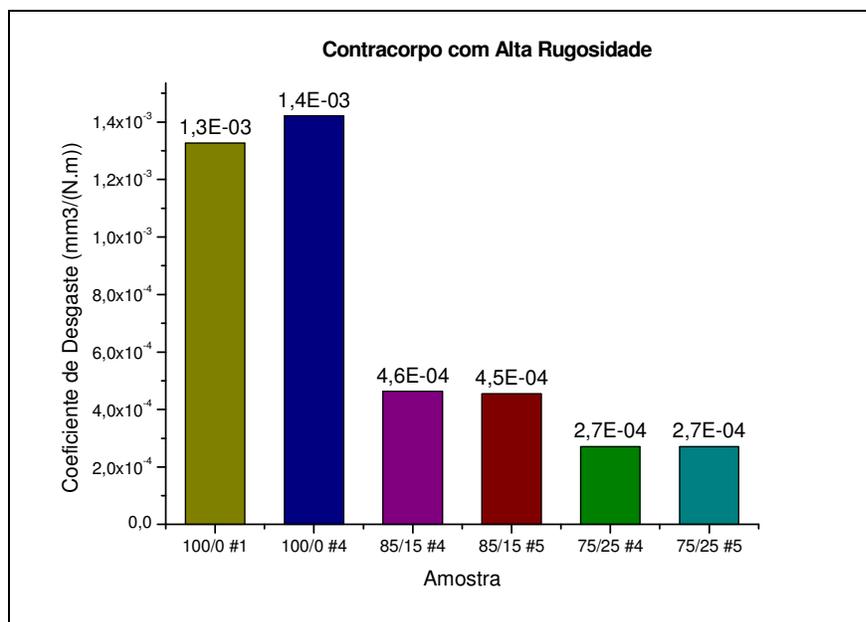
Tabela 16 - Valores de obtidos no teste de desgaste com contracorpo com alta rugosidade

Concentração	# Amostra	Massa pré-teste [g]	Massa pós-teste [g]	Massa Perdida [g]	Volume desgastado [mm ³]	Coefficiente de Desgaste [mm ³ /(N.m)]
100-0	1	57,2240	57,0720	0,152	146,1538	1,33E-03
100-0	4	58,8280	58,6950	0,133	127,8846	1,42E-03
85-15	4	55,4100	55,3570	0,053	50,9615	4,63E-04
85-15	5	55,8750	55,8230	0,052	50,0000	4,54E-04
75-25	4	55,4780	55,4470	0,031	29,8077	2,71E-04
75-25	5	55,8820	55,8510	0,031	29,8077	2,71E-04

Fonte: o auto, 2018.

Como podemos observar na Figura 42, novamente as amostras com concentração 100/0 apresentaram uma maior variação do coeficiente de desgaste entre si do que as amostras 85/15 e 75/15.

Figura 42 - Valores de Coeficiente de Desgaste W apresentados nos teste com contracorpo com alta rugosidade



Fonte: o autor, 2018.

Os contracorpos não apresentaram variação significativa de massa nas duas etapas. Apenas o contracorpo utilizado no teste da amostra de 85/15 #5 perdeu massa. Neste teste, o

contracorpo possuía uma rugosidade de 1,60 μm . No contracorpo da amostra de 100/0 #4 a rugosidade era de 180 μm e a massa ganha ao final do teste apresentou o maior valor, 0,002 g.

Os maiores valores de desgaste foram encontrados nos teste onde a rugosidade do contracorpo era mais alta do que a rugosidade do revestimento. Este resultado está de acordo com os trabalhos encontrados na literatura (LIU *et al.*, 2002; SRINATH e GNANAMOORTHY, 2006; SINHA e BRISCOE, 2009). Porém, os resultados encontrados indicando que as amostras com apenas PA11 virgem apresentam maiores coeficientes de desgaste não estavam previsto. Esperava-se que com o aumento do teor do reciclado, o revestimento diminuísse a sua capacidade de resistir ao desgaste. Porém, como observado no estudo de cinética de cristalização, o desenvolvimento da cristalinidade das poliamidas virgem e reciclada é diferente. A incorporação do reciclado pode ter alterado os cristais formados na superfície do material alterando assim o comportamento em relação ao desgaste das chapas revestidas com a mistura de PA virgem e reciclada.

4.5.1 Análise microscópica das amostras ensaiadas quanto ao desgaste

A microscopia das amostras ensaiadas ajuda a elucidar os resultados obtidos. A amostra 100/0 #4 foi testada com o contracorpo com a maior rugosidade. A Figura 43 apresenta a microscopia do centro da trilha desta amostra. Podemos observar que a trilha formada é bem uniforme, com ranhuras bem definidas, caracterizando um desgaste abrasivo característico dos polímeros. A trilha não apresenta marcas visíveis de resíduos de impureza ou da própria PA.

Figura 43 - Microscopia da amostra com concentração 100/0 #4



Fonte: o autor, 2018.

Esta amostra apresentou o maior desgaste entre as amostras testadas na segunda etapa dos testes e o maior coeficiente de atrito (teste realizados com o contracorpo com maior rugosidade que as chaspas revestidas com poliamida). O contracorpo utilizado neste teste era o contracorpo com a maior rugosidade, 1,80 μm . Os estudos realizados por Liu *et al.*, (2002) confirmam que, para polímeros, a rugosidade superficial é um dos fatores que mais influenciam no desgaste. Além disso, a rugosidade passa a ter um papel muito importante com relação ao coeficiente de atrito. Para certos valores de rugosidade, o polímero adere ao contracorpo metálico formando um filme que reduz o coeficiente de atrito. Porém, a partir de certos valores de rugosidade, o coeficiente de atrito aumenta devido a destruição deste filme. O contracorpo utilizado nesta amostra foi o que perdeu mais massa, 0,002g.

A amostra 100/0 #5 foi utilizada no teste com o contracorpo com baixa rugosidade. Ela apresentou o maior valor de desgaste com o menor coeficiente de atrito desta etapa do teste. A microscopia desta amostra, realizada no centro da trilha, é apresentada na Figura 44. Podemos observar uma uniformidade no material depositado, assim como na amostra 100/0 #4. Também não foram encontrados pontos que poderiam indicar a deposição de partículas de impureza, porém temos alguns pontos que poderiam indicar deposição da PA11 removida no teste de desgaste. Ou seja, o material que foi arrancado durante o teste pode ter grudado novamente na chapa revestida com poliamida.

Figura 44 - Microscopia da amostra com concentração 100/0 #5



Fonte: o autor, 2018.

Nesta amostra, o contracorpo possuía uma rugosidade bem baixa, cerca 0,2 Ra, e não apresentou variação significativa de massa. Pela teoria, a rugosidade mais baixa levaria a um aumento na área de contato entre os corpos, o que diminuiria as tensões localizadas (SINHA e BRISCOE, 2009). Porém, os valores de coeficiente de atrito apresentados em todas as amostras não variou muito. Assim, não poderíamos associar o valor de desgaste elevado desta amostra ao coeficiente atrito.

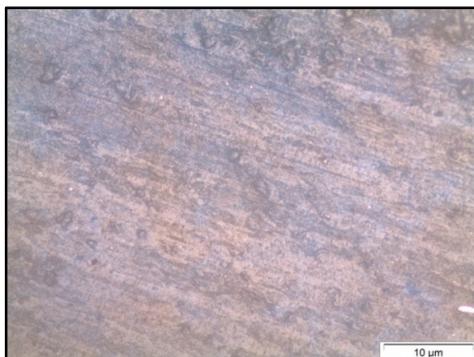
Para os testes com contracorpo com maior rugosidade, as amostras que apresentaram menor coeficiente de desgaste foram as com concentração de 75/25. As Figuras 45 e 46 apresentam a microscopia dessas amostras.

Figura 45 - Microscopia da amostra com concentração 75/25 #4



Fonte: o autor, 2018.

Figura 46 - Microscopia da amostra com concentração 75/25 #5



Fonte: o autor, 2018.

Também é possível verificar a deposição de PA, além de alguns pontos de impureza. A amostra 75/25 #5 também apresentou o menor coeficiente de atrito das duas etapas de teste. A amostra 85/15 #3 apresentou o menor valor de desgaste das amostras testadas com o contracorpo de baixa rugosidade. A Figura 47 nos indica pontos de deposição de PA, além de alguns pontos que poderiam indicar outras impurezas.

Figura 47 - Microscopia da amostra com concentração 85/15 #3



Fonte: o autor, 2018.

A amostra 85/15 #4 apresentou um valor de coeficiente de atrito baixo. A Figura 48 apresenta o resultado da microscopia. Novamente vemos pontos que poderiam indicar impurezas, porém quase não é possível verificar os pontos de PA depositada. Neste caso, o coeficiente de atrito pode ter sido influenciado pela formação de filme no contro corpo. Assim como acontece com a amostra 75/25 #2, com a microscopia apresentada na Figura 49, que também apresentou valor de coeficiente de atrito baixo.

Figura 48 - Microscopia da amostra com concentração 85/15 #4



Fonte: o autor, 2018.

Figura 49 - Microscopia da amostra com concentração 75/25 #2



Fonte: o autor, 2018.

Os testes realizados com o contracorpo com baixa rugosidade apresentaram valores de coeficiente de desgaste baixos e próximos entre si enquanto que para os testes com contracorpo com alta rugosidade, os valores apresentados nas amostras com concentração de 100/0 foram muito superiores às outras concentrações. O coeficiente de atrito não variou muito entre as amostras testadas e a variação nos resultados não apresentou um padrão.

Um estudo feito por Singh *et al.* (2018) comparou a PA6 reciclada preparada em extrusora de dupla rosca com parâmetros de operação diferentes. Ele observou que a amostra preparada nas melhores configurações dos parâmetros de processamento do equipamento utilizado melhorou o seu comportamento mecânico, proporcionando um melhor resultado no que diz respeito as propriedades de tensão, dureza e atrito, além de melhorar a estabilidade térmica do polímero. Não foram encontrados na literatura estudos com PA11 reciclada, porém

os resultados citados acima indicam que a utilização de material reciclado é possível com a manutenção e melhora nas suas propriedades mecânicas.

Sabemos de outros estudos (LANCASTER, 1969; RAJESH *et al.*, 2002; LARANJEIRA, 2011), que a combinação de diferentes propriedades do material influencia diretamente no desgaste. A cristalinidade é uma dessas propriedades. O material mais cristalino possui uma maior orientação nas suas cadeias, o que melhoraria o comportamento de desgaste de um polímero. Como vimos no resultado de cinética de cristalização, a PA11 reciclada possui um grau de cristalinidade maior comparado a PA11 virgem.

As propriedades físicas também influenciam no comportamento com relação ao desgaste segundo Lancaster (1969). Durante a moagem do material foi verificado que as poliamidas virgem e reciclada apresentaram um comportamento diferente entre si. O Pó da PA reciclada aderiu mais às superfícies. Este comportamento facilitaria a adesão do polímero na chapa e pode ter sido o responsável pela menor taxa de desgaste.

CONCLUSÃO

O presente estudo buscou verificar a possibilidade da utilização da poliamida reciclada, obtida a partir dos resíduos de PA11 utilizados como revestimento sobre metal pela empresa *NFP Automotive* para reduzir o atrito, incorporada ao material virgem. As conclusões sobre os procedimentos e testes realizados estão listadas abaixo.

- A reciclagem do resíduo da poliamida 11 em forma de fita é possível através da técnica desenvolvida pelo LaSQPol no Instituto Politécnico (UERJ);
- A utilização do polímero reciclado como mistura no polímero virgem foi possível sem alterações macroscópicas significantes. Mesmo obtendo-se revestimentos sem poros ou falhas, a coloração foi alterada com a incorporação do material reciclado ao material virgem;
- O comportamento térmico obtido das curvas de DSC das poliamidas virgem e reciclada foi analisado e os resultados indicam que a diferença entre as temperaturas de fusão, cristalização e degradação foram muito pequenas e não devem ser consideradas como prejudiciais às propriedades mecânicas do polímero;
- A poliamida reciclada apresenta uma cinética de cristalização diferente da poliamida virgem. O grau de cristalinidade relativo ($X(t)$ %) da PA reciclada é maior que a PA virgem, porém os estudos sobre a Temperatura de Fusão de Equilíbrio (T_m^0) indicam que os cristais formados na PA reciclada tendem a ser menos perfeitos que na PA virgem;
- O estudo tribológico indicou que as amostras com teor de PA reciclada sofrem menos desgaste e mantiveram o coeficiente de atrito. Este resultado indica que a incorporação do reciclado ao material virgem melhoraria o seu comportamento em relação ao desgaste sem prejuízos ao comportamento de atrito.

A reciclagem da PA11 é possível e a sua incorporação ao material virgem mostrou-se benéfica. Porém, para um maior entendimento deste comportamento torna-se necessário que outras análises sejam realizadas. Assim, novos testes deverão ser programados para elucidar questões que apareceram no desenvolvimento desta dissertação, como por exemplo:

- Estudo da cristalinidade desenvolvida pela PA11 virgem e reciclada através de análises de difração de raios-X.
- Pesquisa do comportamento diferente do pó da PA11 reciclada em relação à aderência.

REFERÊNCIAS

- AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. Waste Management, v. 29, n. 10, p. 2625-2643, 03/07/2009. 2009.
- ALAMO, R. G.; VIERS, B. D.; MANDELKERN, L. A Re-examination of the Relation between the Melting Temperature and the Crystallization Temperature: Linear Polyethylene. Macromolecules, v. 28, n. 9, p. 3205-3213, 28/11/1995. 1995.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I General theory. The Journal of Chemical Physics, v. 7, n. 12, p. 1103-1112, 05/06/1939. 1939.
- BAKER, A. M. M.; MEAD, J.; HARPER, C. A. Modern Plastics Handbook. Harper, CA ed, 1999.
- BALARIM, C. V. M. Desenvolvimento de nanocompósitos poliamida 11/dióxido de titânio para aplicação na indústria petrolífera. 2015. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.
- BEATRICE, C. A. G. Caracterização estrutural e monitoramento ótico da cristalização de nanocompósitos de polietileno de alta densidade com partículas de diferentes geometrias durante a moldagem por injeção. 2014. 245 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
- BEKKEDAHL, N. Forms of rubber as indicated by temperature-volume relationship. Rubber Chemistry and Technology, v. 8, n. 1, p. 5-22, março. 1935.
- BELLO, J. O.; WOOD, R. J. K. Micro-abrasion of filled and unfilled polyamide 11 coatings. Wear, v. 258, n. 1, p. 294-302, 2005.
- BENADUCCI, D. Nanocompósitos de poliamida 6, 6 reciclada reforçados com nanofibras de celulose para aplicação em peças automotivas. 2014. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
- BOOTH, A.; HAY, J. N. The use of differential scanning calorimetry to study polymer crystallization kinetics. Polymer, v. 10, p. 95-104, 1969.
- BORETSKA, M. et al. New antimicrobial powder coating based on polyamide 11. p. 1-9 Setembro. 2016.
- CALLISTER, W. Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5ª ed., Rio de Janeiro Grupo Gen-LTC, 2002. 589 p.
- CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos polímeros. São Paulo, Artiber editora, 2002. 448 p.
- CEBE, P.; HONG, S.-D. Crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone). Polymer, v. 27, n. 8, p. 1183-1192, 1986/08/01/ 1986.

CHEN, P. et al. Systematical mechanism of Polyamide-12 aging and its micro-structural evolution during laser sintering. Polymer Testing, v. 67, p. 370-379, 15/03/2018. 2018.

DA SILVA SPINACÉ, M. A.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. Quim. Nova, v. 28, n. 1, p. 65-72, 12/11/2004. 2005.

DE PAOLI, M. A. Y. - Degradação e estabilização de polímeros. 2ª versão online, Chemkeys 2008. 221 p.

DOMINGOS, E. Utilização de técnicas espectroscópicas e análise térmica no monitoramento da degradação da poliamida 11 utilizada em dutos flexíveis. 2011. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

DOMINGOS, E. et al. Monitoring the polyamide 11 degradation by thermal properties and X-ray fluorescence spectrometry allied to chemometric methods. X-ray Spectrometry, v. 42, n. 2, p. 79-86, 27/12/2012. 2013.

DUARTE, L. T. et al. Recobrimentos de poli (tereftalato de etileno) depositados em aço por aspersão térmica a partir de pós obtidos em diferentes condições de moagem. Polímeros: Ciência e Tecnologia. v. 13, n. 3, p. 198-204. 2003.

FANTONI, R. F. Como a poliamida substituiu a seda: uma história da descoberta da poliamida 66. Polímeros, v. 22, p. 1-6, 2012.

FERRY, L. et al. Thermal degradation and flammability of polyamide 11 filled with nanoboehmite. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 129, n. 2, p. 1029-1037, 07/03/2017. 2017.

FOONG, D. et al. Polyamide 11 coatings: an alternative to stainless steel to decrease operating and capital expenditure in water treatment plants using membrane technologies. Disponível em: <https://www.arkema-analytical-solutions.com/export/shared/.content/media/downloads/news-attachments/global/en/press-release/2008/arkema-rpf-presentation.pdf> . Acesso em 24/10/2018

GAY, C.; LEIBLER, L. On stickiness. Physics today, v. 52, p. 48-52, 1999.

GORRASI, G. et al. Halloysite nanotubes and thymol as photo protectors of biobased polyamide 11. Polymer Degradation and Stability, v. 152, p. 43-51, março. 2018.

GÖLER, F. V.; SACHS, G. Zur Kinetik von Kristallisationsvorgängen. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, v. 77, n. 5, p. 281-286, 17/06/1932. 1932.

HARADA, J.; WIEBECK, H. Plásticos de Engenharia-Tecnologia e Aplicações. São Paulo, Artliber Editora. 2005. 349 p.

HOFFMAN, J. D.; MILLER, R. L. Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment. Polymer, v. 38, n. 13, p. 3151-3212, 19/05/1998 1997.

HOFFMAN, J. D.; WEEKS, J. J. Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene. J Res Natl Bur Stand A, v. 66, n. 1, p. 13-28, 02/10/1961 1962.

HUTCHINGS, Ian; SHIPWAY, Philip. Tribology: friction and wear of engineering materials. 2ª ed. Cambridge. Ed. Butterworth-Heinemann, 2017. 412 p.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial. Giz Editorial. 2005. 96 p.

JACQUES, B. et al. Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water. Polymer, v. 43, n. 24, p. 6439-6447, 13/08/2002. 2002.

JEZIORNY, A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c. Polymer, v. 19, n. 10, p. 1142-1144, 24/02/1978. 1978.

JIANG, T. et al. Melting behavior, isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of nylon 1111. Polymer Engineering & Science, v. 49, n. 7, p. 1366-1374, 2009.

JOST, H. P. Tribology — Origin and future. Wear, v. 136, n. 1, p. 1-17, 1990.

LANCASTER, J. K. Abrasive wear of polymers. Wear, v. 14, n. 4, p. 223-239, 30/06/1969. 1969.

LARANJEIRA, S. M. Estudo do comportamento ao atrito e desgaste de poliamidas. 2011. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade de Aveiro, Aveiro, 2011.

LEONG, K. C.; LU, G. Q.; RUDOLPH, V. A comparative study of the fluidized-bed coating of cylindrical metal surfaces with various thermoplastic polymer powders. Journal of Materials Processing Technology, v. 89, n. Supplement C, p. 354-360, 1999.

_____. Modeling of heat transfer in fluidized-bed coating of cylinders. Chemical Engineering Science, v. 56, n. 17, p. 5189-5200, 2001/09/01/ 2001.

LIN, C. C. The rate of crystallization of poly (ethylene terephthalate) by differential scanning calorimetry. Polymer Engineering & Science, v. 23, n. 3, p. 113-116, fevereiro. 1983.

LIU, C. Z. et al. Effects of operating parameters on the lubricated wear behavior of a PA-6/UHMWPE blend: a statistical analysis. Wear, v. 253, n. 7, p. 878-884, 17/06/2002. 2002.

LIU, M. et al. Melting behaviors, isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of nylon 1212. Polymer, v. 44, n. 8, p. 2537-2545, 16/01/2003. 2003.

LIU, S. et al. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of nylon 11. Journal of Applied Polymer Science, v. 70, n. 12, p. 2371-2380, 04/06/1998. 1998.

- LIU, Z. et al. How does circular economy respond to greenhouse gas emissions reduction: An analysis of Chinese plastic recycling industries. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 91, p. 1162-1169, 14/04/2018. 2018.
- MA, Y.-L. et al. Non-isothermal crystallization kinetics and melting behaviors of nylon 11/tetrapod-shaped ZnO whisker (T-ZnOw) composites. Materials Science and Engineering: A, v. 460, p. 611-618, 30/01/2007. 2007.
- MAGRINI, A. Impactos ambientais causados pelos plásticos: uma discussão abrangente sobre os mitos e os dados científicos. 1ª ed. Editora E-papers, 2012. 296 p.
- MANDELKERN, L. Crystallization of Polymers: Volume 2, Kinetics and Mechanisms. 2ª ed. New York. Cambridge University Press, 2004. 467 p.
- MANDELKERN, L.; QUINN JR, F. A.; FLORY, P. J. Crystallization kinetics in high polymers. I. Bulk polymers. Journal of applied Physics, v. 25, n. 7, p. 830-839, 1954.
- MANO, E. B. Introdução a polímeros. 2ª ed. rev. e ampl. São Paulo. Edgar Blücher, 2004. 191 p.
- MIRI, V. et al. Effect of water absorption on the plastic deformation behavior of nylon 6. European Polymer Journal, v. 45, n. 3, p. 757-762, 16/12/2008. 2009.
- MYSHKIN, N. K.; PETROKOVETS, M. I.; KOVALEV, A. V. Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer. Tribology International, v. 38, n. 11, p. 910-921, 21/09/2005. 2005.
- NGUYEN-TRAN, H.-D. et al. Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Carbon Fiber-Reinforced Polyamide-6/Polypropylene Composites for Lightweight Automotive Parts. Materials, v. 11, n. 3, 15/03/2018. 2018.
- NUNES, R. A. X. Abrasão, desgaste e atrito sob deslizamento de recobrimentos preparados por aspersão térmica a partir de PET pós-consumo. 2008. 198 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2008
- OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. Polymer, v. 12, n. 3, p. 150-158, 1971/03/01/ 1971.
- PIVA, A. M.; WIEBECK, H. Reciclagem do plástico. Ed. Artliber. 2004. 111 p.
- RAGAERT, K.; DELVA, L.; VAN GEEM, K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. Waste Management, 30/06/2017. 2017.
- RAJESH, J. J.; BIJWE, J.; TEWARI, U. S. Abrasive wear performance of various polyamides. Wear, v. 252, n. 9, p. 769-776, 2002/05/01/ 2002.
- RHOADES, A. M. et al. Supercooling-controlled heterogeneous and homogenous crystal nucleation of polyamide 11 and its effect onto the crystal/mesophase polymorphism. Polymer, v. 106, n. Supplement C, p. 29-34, 27/10/2016. 2016.

RIBEIRO, B. Estudo da cinética de cristalização e de degradação de compósitos nanoestruturados de poliamida 6, 6/nanotubos de carbonos. 2011. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Estadual Paulista (UNESP), Guaratinguetá, 2011.

ROHNER, S. et al. Mechanical properties of polyamide 11 reinforced with cellulose nanofibres from *Triodia pungens*. Cellulose, v. 25, n. 4, p. 2367-2380, 16/02/2018. 2018.

ROSA, A. G. A. et al. Study on friction and wear behavior of SAE 1045 steel, reinforced nylon 6.6 and NBR rubber used in clutch disks. Materials Research, v. 17, n. 6, p. 1397-1403, 17/12/2014. 2014.

ROSA, A. G. D. A. Comportamento tribológico dos compósitos poliméricos utilizados no anel de atrito do amortecedor torcional de discos de embreagem. 2017. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2017

SAMYN, P. et al. Influence of cylinder on plate or block on ring sliding configurations on friction and wear of pure and filled engineering polymers. TriboTest, v. 13, n. 2, p. 83-100, 02/03/2007. 2007.

SANTNER, E.; CZICHOS, H. Tribology of polymers. Tribology International, v. 22, n. 2, p. 103-109, 1989.

SCHINDLER, A. et al. Identification of polymers by means of DSC, TG, STA and computer-assisted database search. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 129, n. 2, p. 833-842, 07/03/2017. 2017.

SCHWEITZER, P. A. Paint and coatings: applications and corrosion resistance. New York. CRC Press, 2006. 652 p.

SILVA, R. C. L. D. Desgaste de polímeros estruturais de engenharia em contato de deslizamento com cilindro metálico. 2010. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010

SIMIELLI, E. R.; SANTOS, P. R. Plástico de engenharia, principais tipo e sua moldagem por injeção. 1ª ed. São Paulo. Ed. Artiliber, 2010. 210 p.

SINGH, N. et al. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. Composites Part B: Engineering, v. 115, p. 409-422, 08/09/2016. 2017.

SINGH, R. et al. On the recyclability of polyamide for sustainable composite structures in civil engineering. Composite Structures, v. 184, p. 704-713, 12/10/2017. 2018.

SINHA, S. K.; BRISCOE, B. J. Polymer tribology. World Scientific, 2009. 724 p.

SPRINGER, V. G. A. Análise tribológica na interface aço carbono SAE 1020 e poliamida 11 em sistemas de deslizamento automotivos. 2015 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico do Rio de Janeiro, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2015.

SRINATH, G.; GNANAMOORTHY, R. Two-body abrasive wear characteristics of Nylon clay nanocomposites—effect of grit size, load, and sliding velocity. Materials Science and Engineering: A, v. 435–436, p. 181-186, 21/06/2006. 2006.

STOETERAU, R. L. Tribologia: EMC 5315. Departamento de Engenharia Mecânica UFSC. 2004/01. 179 p. Notas de aula.

THOKALA, N. et al. Characterisation of polyamide 11/copper antimicrobial composites for medical device applications. Materials Science and Engineering: C, v. 78, n. Supplement C, p. 1179-1186, 18/03/2017. 2017.

TURNBULL, D.; FISHER, J. C. Rate of Nucleation in Condensed Systems. The Journal of Chemical Physics, v. 17, n. 1, p. 71-73, janeiro. 1949.

WAN, J. et al. Elucidating isothermal crystallization behaviors of nylon-11s. Influence of star-chain branching. Thermochimica Acta, v. 544, n. Supplement C, p. 99-104, 28/06/2012. 2012.

WANG, L. et al. Closed-loop recycling of polyamide12 powder from selective laser sintering into sustainable composites. Journal of Cleaner Production, v. 195, p. 765-772, 05/06/2018. 2018.

WELLEKÖTTER, J.; CHRISTIAN, B. Comparison of fiber-reinforced recycled polyamide in single stage and two stage injection molding. Polymer Composites, 2018.

XIAO, X.; CAI, Z.; QIAN, K. Structure evolution of polyamide (11)'s crystalline phase under uniaxial stretching and increasing temperature. Journal of Polymer Research, v. 24, n. 5, p. 81, 28/04/2017. 2017.

YU, L. et al. Isothermal Crystallization Kinetics and Time–Temperature–Transformation of the Conjugated Polymer: Poly(3-(2'-ethyl)hexylthiophene). Chemistry of Materials, v. 29, n. 13, p. 5654-5662, 01/06/2017. 2017.

ZHANG, H.-X. et al. Isothermal-crystallization kinetics and spherulite growth of aliphatic polyketone/polyamide-6 blends. Chinese Journal of Polymer Science, v. 35, n. 6, p. 782-792, 23/11/2017. 2017.

ZHANG, Q. et al. Crystal transitions of Nylon 11 under drawing and annealing. Polymer, v. 42, n. 13, p. 5543-5547, 29/12/2001. 2001.

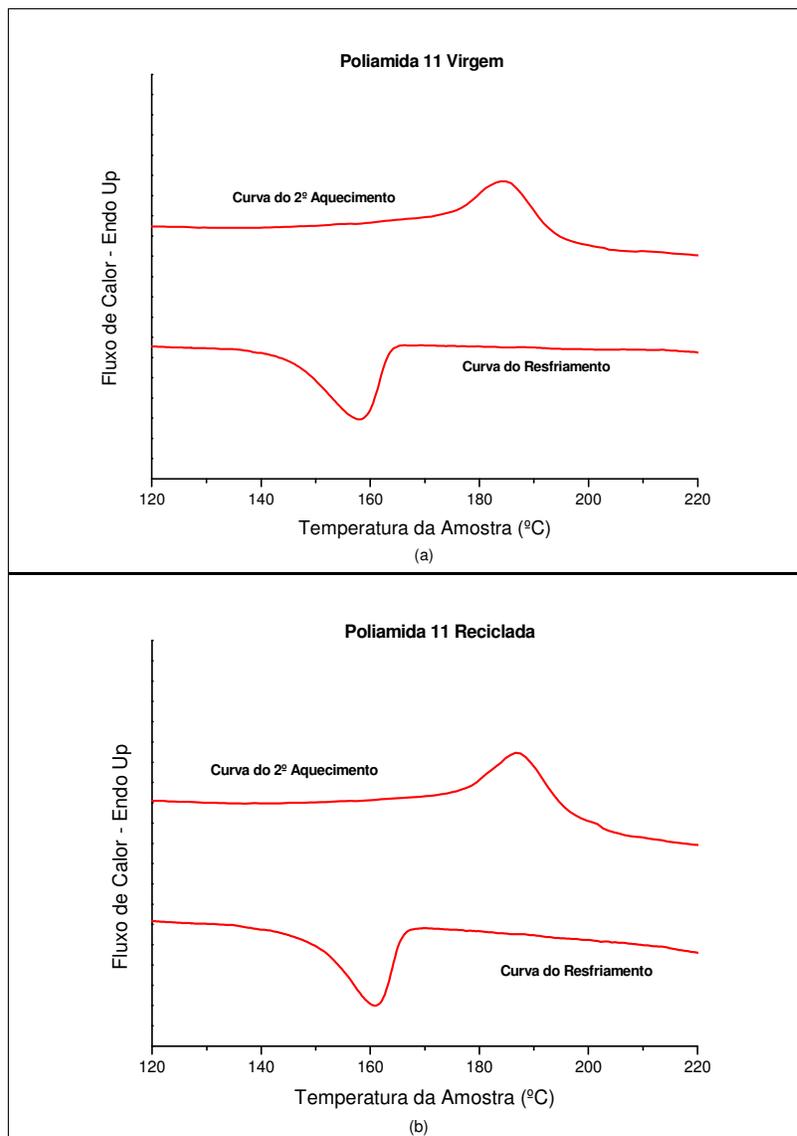
ZHANG, Q.; YU, M.; FU, Q. Crystal morphology and crystallization kinetics of polyamide-11/clay nanocomposites. Polymer International, v. 53, n. 12, p. 1941-1949, 24/02/2004. 2004.

ZHANG, X.; XIE, T.; YANG, G. Isothermal crystallization and melting behaviors of nylon 11/nylon 66 alloys by in situ polymerization. Polymer, v. 47, n. 6, p. 2116-2126, 22/01/2006. 2006.

ZUM GAHR, K. H. Microstructure and wear of materials. 1^a ed. North Holland. Elsevier, 1987. 559 p.

APÊNDICE A – Gráficos das corridas de DSC das poliamidas virgens e reciclados para obtenção das Temperaturas de Fusão T_m e de Cristalização T_c

Figura 50 - Curva DSC das poliamidas virgem e reciclada

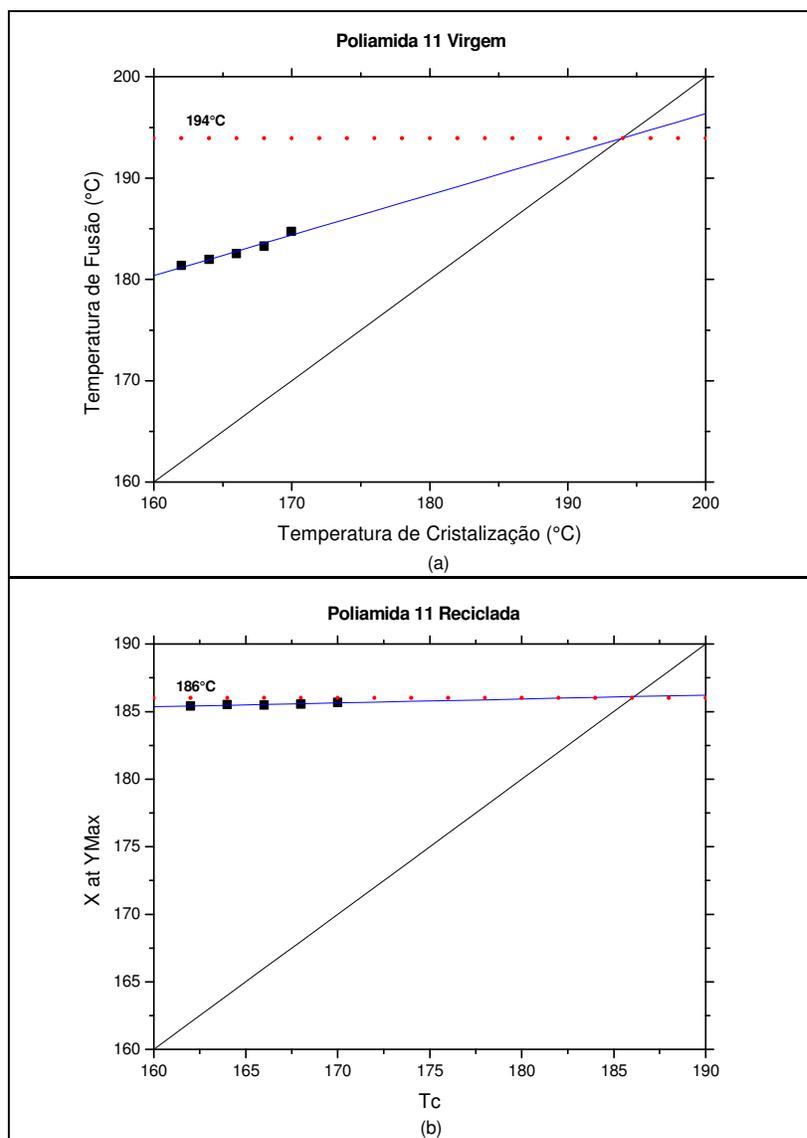


Legenda: (a) PA11 virgem e (b) PA11 reciclada.

Fonte: o autor, 2018.

APÊNDICE B - Gráficos da Temperatura de Fusão de Equilíbrio T_m^0 das poliamidas virgem e reciclada

Figura 51 – Gráfico da T_m versus T_c para a identificação do ponto de fusão de equilíbrio T_m^0 segundo Hoffman-Weeks

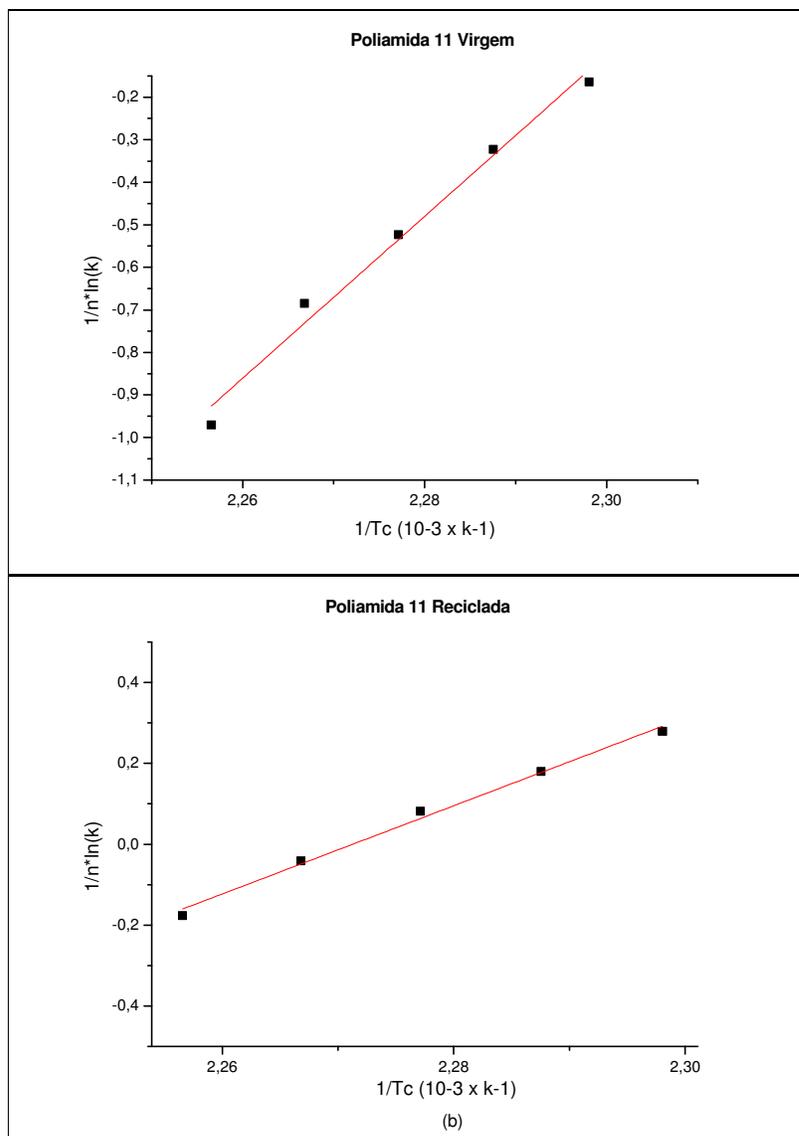


Legenda: (a) PA11 virgem e (b) PA11 reciclada.

Fonte: o autor, 2018.

APÊNDICE C – Gráficos de Energia de Ativação ΔE das poliamidas virgem e reciclada no processo isotérmico

Figura 52 - Gráfico de Energia de Ativação ΔE no processo isotérmico

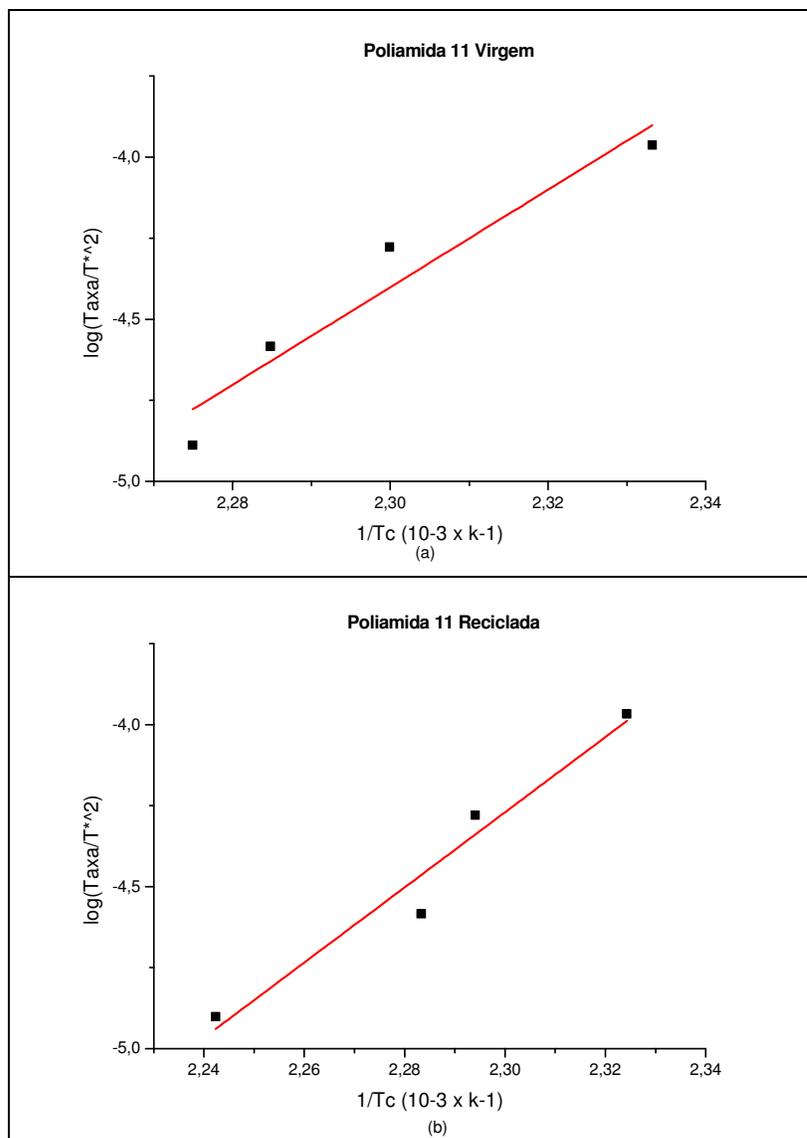


Legenda: (a) PA11 virgem e (b) PA11 reciclada.

Fonte: o autor, 2018.

APÊNDICE D - Gráficos de Energia de Ativação ΔE das poliamidas virgem e reciclada no processo não isotérmico

Figura 53 - Gráfico de Energia de Ativação ΔE no processo não isotérmico



Legenda: (a) PA11 virgem e (b) PA11 reciclada.

Fonte: o autor, 2018.